N° D'ORDRE :
229

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LUCIEN-PAUL DUCRET

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DE VALENCES QUATRE ET CINQ DU VANADIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Avril 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
CHAMPETIER..... } *Examinateurs.*
LUCAS..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1951

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **DUCRET.**
Prénoms : **Lucien-Paul.**

Date de la soutenance : 21 avril 1948.
Numéro d'ordre : 229.

DUCRET (Lucien-Paul). — Contribution à l'étude des ions de valences quatre et cinq du vanadium. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 69 p., 15 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1948. N° 229.

DUCRET (Lucien-Paul). — Contribution à l'étude des ions de valences quatre et cinq du vanadium. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 69 p., 15 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1948. N° 229.

DUCRET (Lucien-Paul). — Contribution à l'étude des ions de valences quatre et cinq du vanadium. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 69 p., 15 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1948. N° 229.

DUCRET (Lucien-Paul). — Contribution à l'étude des ions de valences quatre et cinq du vanadium. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 69 p., 15 fig.

Th. Ing.-Doct. Paris, 1948. N° 229.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543514_0047

N° D'ORDRE :
229

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

LUCIEN-PAUL DUCRET

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DE VALENCES QUATRE ET CINQ DU VANADIUM.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Avril 1948 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL..... *Président.*
CHAMPETIER..... } *Examinateurs.*
LUCAS..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
A. DENJOY	†	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	†	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	†	Géologie.
P. PASCAL	†	Chimie générale.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
FOCH	†	Mécanique physique et expérimentale.
FAUTHENIER	†	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	†	Théories physiques.
JOB	†	Chimie générale.
PRENANT	†	Anatomie et Histologie comparées.
COMBES	†	Physiologie végétale.
GARNIER	†	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	†	Chimie minérale.
LAUGIER	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT	†	Technique aéronautique.
M. CURIE	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	†	Hautes températures.
CHAZY	†	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT	†	Théories chimiques.
VALIRON	†	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	†	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Jacques BOURCART.	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	†	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL	†	Botanique.
CABANNES	†	Recherches physiques.
GRASSÉ	†	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	†	Chimie organique.
BOULIGAND	†	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON	†	Chimie appliquée.
WYART	†	Minéralogie.
TEISSIER	†	Zoologie.
MANGENOT	†	Biologie végétale.
P. AUGER	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU	†	Géologie.
ROCARD	†	Physique.
H. CARTAN	†	Mathématiques générales.
SCHAEFFER	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE	†	Chimie (P. C. B.).
FAVARD		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
COULOMB	†	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	†	Biologie animale (P.C.B.)
A. CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER		Physique.
CHATELET	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique.
BAUER	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.
LUCAS		Physique.
A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
ARNULF		Optique appliquée.
MAX MORAND		Physique.
SOLEILLET		Physique.
FORTIER	†	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	†	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie Biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radioactivité.
JANET		Mathématiques générales.
PETIT	†	Biologie maritime.
QUENEY	†	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL		Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS		Chimie-physique.
THELLIER		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HÉRITIER		Génétique.
GRIVET	†	Radioélectricité.
PONCIN		Mécanique des fluides.
THIRY	†	Mécanique appliquée.
DUBREIL		Mathématiques générales.
QUELET		Chimie (P. C. B.).
CAGNIARD		Géophysique appliquée.
CHAMPETIER		Chimie appliquée.
CUVILLIER		Géologie structurale et géologie appliquée.
JUNG		Pétrographie.
TRILLAT		Physique (P. C. B.).
WIEMANN		Chimie (P. C. B.).
LICHNEROWICZ		Mathématiques.
JACQUINOT		Physique (P. C. B.).
VASSY		Physique de l'Atmosphère.
DESTOUCHES		Théories physiques.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles sous la direction de M. le Professeur G. Charlot. Pour les conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de ce travail, et pour le rôle prépondérant qu'il a joué dans ma formation pratique et intellectuelle, je lui adresse ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie M. le Professeur Pascal qui a bien voulu s'intéresser à mon travail, et auprès duquel j'ai toujours trouvé l'accueil le plus bienveillant.

Que M. le Professeur Champetier qui m'a permis bien souvent d'obtenir les facilités indispensables à la poursuite de mes recherches, trouve ici mes très sincères remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES IONS DES VALENCES QUATRE ET CINQ DU VANADIUM

Par L.-P. DUCRET

INTRODUCTION

Bien qu'une littérature assez abondante soit consacrée au vanadium, les ions de cet élément important et leurs propriétés sont en général assez mal connus. Nous nous sommes proposé les études suivantes :

— sur le vanadium pentavalent : Constitution des vanadates en solution aqueuse; mise en évidence de l'existence de cations en milieu acide ;

— sur le vanadium tétravalent : Précipitation et propriétés de l'hydroxyde ; mise en évidence et étude de quelques complexes (oxaliques, tartriques, citriques et complexes halogénés).

Ces deux premières parties de notre travail sont ensuite reliées logiquement par le tracé et l'interprétation, à l'aide des résultats acquis, de la courbe du potentiel d'oxydo-réduction apparent du couple $V^{(V)}/V^{(IV)}$ en fonction du *p*H. Pour terminer nous indiquons comme application directe de la connaissance de la courbe potentiel/*p*H, deux dosages rapides du vanadium en présence du chrome.

Mesures de *p*H et de potentiel. — Le *p*H a été mesuré à l'aide d'une électrode de verre épais. Nous avons employé deux types d'appareil : Jouan et Coleman. La précision des mesures est de l'ordre de 0,025 unité de *p*H. L'électrode de verre permet la mesure des *p*H compris entre 0 et 12. Dans l'intervalle des mesures nous la conservons dans une solution d'acide chlorhydrique dixième-normale. Avant chaque série de mesures, l'électrode est étalonnée à l'aide de solutions-tampons dont le *p*H est parfaitement connu. Ces solutions sont préparées, avec des phosphates spécialement purifiés, d'après les tableaux Sörensen.

Pour la mesure des potentiels, l'électrode indicatrice est constituée par un fil de platine poli. Nous avons toujours employé simultanément deux électrodes. La précision obtenue est de l'ordre du millième de volt.

L'électrode de référence pour les mesures de *p*H et de potentiel est constituée par une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

Notations. — Nous désignerons les concentrations par des crochets : [ ], les activités par des parenthèses : ( ) et les coefficients d'activité par la lettre *f*.

Remarque. — De nombreuses mesures ont été effectuées en atmosphère d'azote (précipitation de l'hydroxyde, complexes, potentiels rédox.). Nous avons préparé l'azote par voie chimique. Le gaz obtenu ne contient pas d'oxygène, mais renferme des oxydes d'azote qui sont facilement éliminés par barbotage dans une solution acide de permanganate de potassium (0,2N). La purification s'achève par passage dans une solution de soude concentrée renfermant du pyrogallol.

CHAPITRE PREMIER

SUR LA CONSTITUTION DES VANADATES EN SOLUTION AQUEUSE

Dans la littérature consacrée au vanadium, les vanadates occupent à eux seuls une place importante. Depuis longtemps leurs colorations variées tant à l'état solide qu'à l'état dissous, les particularités des courbes de titrage conductimétrique et surtout l'extraordinaire variété et la complexité de leurs combinaisons solides ont attiré l'attention des chimistes. Ceux-ci ont essayé d'expliquer les phénomènes auxquels nous venons de faire allusion par l'existence de différents vanadates plus ou moins condensés, et ont tenté par des moyens variés de déterminer les formules et de définir les équilibres qui les reliaient. Mais les résultats obtenus bien souvent d'ailleurs par des méthodes critiquées actuellement, sont contradictoires.

Disons tout de suite qu'on ne peut accorder pratiquement aucune attention aux innombrables combinaisons solides obtenues à partir des solutions de vanadates : un sel solide ne peut renseigner que très imparfaitement sur l'état de la solution qui lui a donné naissance.

Rappelons par exemple pour mémoire, qu'à la suite d'une première série de travaux par des mesures de diffusion, Jander et Aden (1) attribuèrent aux « métavanadates » une formule trimolécu-

laire. Quelques années plus tard, les mêmes auteurs (2) obtiennent des résultats sensiblement différents, qui les conduisent à admettre pour ces mêmes vanadates une forme tétramoléculaire. De même, Brintzinger et Wallach (3) par des expériences de dialyse concluent à un degré de condensation de 4 pour ces ions, mais sont forcés pour concilier leurs résultats avec la forme monomoléculaire des « orthovanadates » d'attribuer à ces derniers la formule $[VO_4(H_2O)_6]^{---}$. Citons encore les anciennes mesures cryoscopiques de Düllberg (4) qui prouvaient la forme bimoléculaire des « pyrovanadates » en solution, alors que de nouvelles mesures cryoscopiques (5) permettaient à Souchay et Carpeni (6) de penser qu'ils se trouvaient en solution en grande partie à l'état d'ion simple VO_4H^{--}. Tout ceci prouve qu'il ne faut accepter qu'avec prudence les résultats obtenus jusqu'ici par des méthodes physiques. Toutefois, nous retiendrons du récent travail de Souchay et Carpeni (6) un résultat relatif aux « vanadates orangés » : d'après les mesures cryoscopiques de ces auteurs, ces vanadates seraient deux fois plus condensés que les métavanadates ; ceci en accord avec plusieurs travaux plus anciens.

Nous nous proposons simplement de faire quelques remarques sur l'interprétation des courbes de neutralisation des solutions aqueuses de vanadates, et de présenter quelques phénomènes que nous avons observés.

I. — Rappel de faits connus

On sait que l'addition d'une petite quantité d'acide à une solution alcaline de vanadate provoque l'apparition d'une coloration jaune. Celle-ci disparaît avec le temps ; rapidement si le *p*H est très élevé (supérieur à 10), de plus en plus lentement au fur et à mesure que celui-ci diminue.

L'élévation de température accélère considérablement le phénomène, mais à partir d'un *p*H légèrement acide (6-7) l'ébullition prolongée elle-même ne permet plus d'obtenir une solution incolore. Si l'on étudie l'évolution du *p*H au cours de la décoloration, on constate :

1° que l'on arrive à la même valeur du *p*H, en laissant le phénomène se poursuivre au cours du temps, ou en le favorisant par élévation de la température ;

2° que le *p*H de la solution incolore obtenue est toujours nettement inférieur à celui de la solution colorée.

La décoloration s'accompagne donc d'une libération d'ions H^+, et met en évidence la destruction lente d'un ion qui se forme rapidement à l'endroit où tombe la goutte d'acide. On peut schématiser la réaction de la façon suivante :

$$\text{ion incolore} + n\text{H}^+ \underset{\text{lent}}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftharpoons}} \text{ion coloré.}$$

La réaction de la droite vers la gauche est évidemment favorisée par un *p*H élevé.

Nous avons établi les courbes de neutralisation de solutions d'orthovanadate de sodium (V_2O_5, $3Na_2O$) par de l'acide perchlorique :

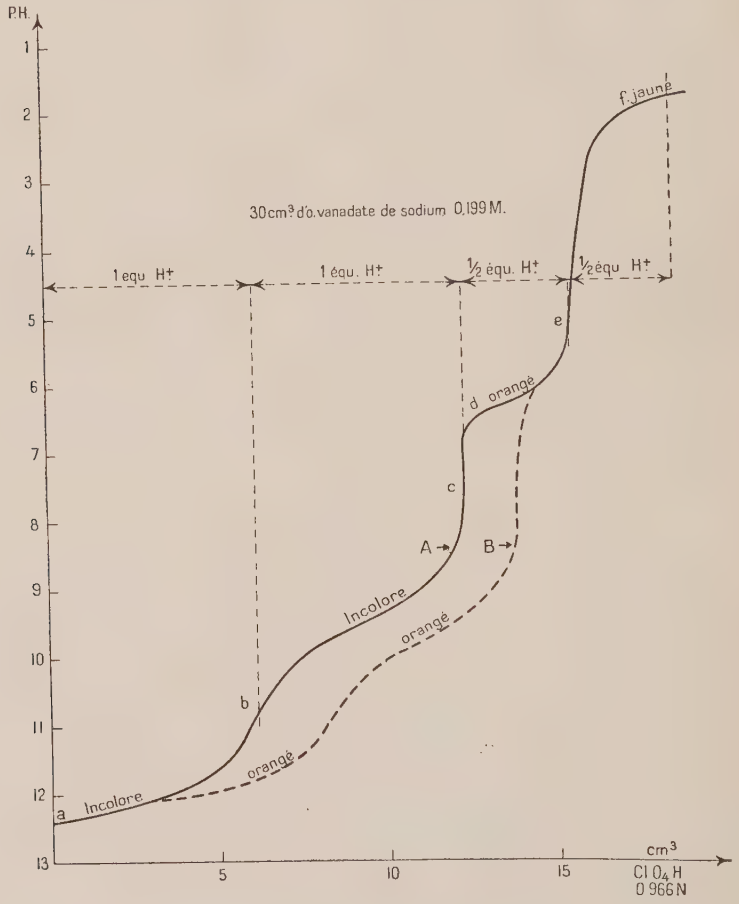


Fig. 1.

1° en faisant bouillir la solution après chaque addition d'acide (courbe A) ;

2° par titrage direct (courbe B) (fig. 1).

Concentrations : solution de vanadate : 0,2000 M,
solution perchlorique : 0,966 N/10.

Courbe A. — Elle présente successivement 4 paliers :

1° en milieu très alcalin : *ab* (*p*H 12,5-11) qui correspond à 1 équivalent H^+ ;

2° *bc* (*p*H 10,5-7,5) qui correspond également à 1 équivalent H^+ ;

3° *cd* (*p*H 7-5) qui traduit la formation de l'ion coloré. Il s'amorce en *d* par un coude assez brusque après une chute rapide du *p*H. Cette forme particulière et inhabituelle de la courbe diffère très sensiblement de celle qui traduit la neutralisation de deux couples acide-base de *p*K voisins (ici la différence serait égale à 3 unités environ). Ce palier correspond exactement à 1/2 équivalent H^+ contrairement aux conclusions de Britton et de ses collaborateurs (7) (8) (9), et en accord avec plusieurs auteurs : Dülberg (4), Carrière-Guiter (10), Souchay-Carpeni (5) ;

4° la partie *ef* qui, pour certains auteurs, traduit la précipitation de l'hydroxyde V_2O_5 colloïdal. En portant à l'ébullition la solution amenée à un *p*H inférieur à 2,5, on provoque la précipitation partielle ou totale de l'hydroxyde.

Remarques — 1° La neutralisation d'une solution de « pyrovanadate » : (V_2O_5, $2Na_2O$) de même concentration débute au point *b*. Celle d'une solution de « métavanadate » : (V_2O_5, Na_2O) commence au point *c*.

2° Toutes les courbes de titrage conductimétrique ou potentiométrique des orthovanadates (V_2O_5, $3Na_2O$), obtenues par différents auteurs présentent les quatre parties que nous avons décrites ci-dessus.

Courbe B. — Elle n'est pas reproductible par suite de la formation de l'ion coloré instable en milieu alcalin. Sa forme dépend de la manière et de la rapidité avec lesquelles l'acide est ajouté. Elle se place toujours au-dessous de la courbe A en milieu alcalin puis se confond avec elle à partir d'un point variable du palier *de*, dont l'abscisse se rapproche d'autant plus de celle du point *e* que la concentration de l'ion orangé est grande. Ceci semble prouver que cet ion coloré est le même que celui dont la formation se traduit par le palier *de* sur la courbe A.

II. — Interprétation des courbes

La plupart des auteurs supposent que les différents paliers traduisent des réactions de condensation qui amèneraient finalement à un hydroxyde très condensé de formule générale : (V_2O_5, nH_2O).

C'est surtout pour tenter d'expliquer la formation d'ions colorés et la complexité des combinaisons solides obtenues à partir des solutions de « vanadates orangés » que l'on a supposé l'existence d'ions

polymoléculaires. Ainsi pour Düllberg (4) qui attribue aux pyrovanadates (V_2O_5, $2Na_2O$) une formule bimoléculaire le palier *ab* représente la réaction de condensation :

$$2VO_4^{---} + 2H^+ \rightleftarrows V_2O_7^{----} + H_2O$$

le palier *bc*, le passage à l'ion métavanadique VO_3^- (décondensation) :

$$V_2O_7^{----} + 2H^+ \rightleftarrows 2VO_3^- + H_2O$$

enfin *cde* la formation d'un anion plus condensé. Jander et Aden (1) supposent aussi la formation d'un pyrovanadate bimoléculaire (suivant *ab*) puis celle d'un métavanadate trimoléculaire (suivant *bc*), enfin d'ions plus condensés suivant les derniers paliers. Plus récemment dans un intéressant mémoire, Souchay et Carpeni (6) ont attribué aux différents paliers les réactions :

— suivant *ab* :

$$VO_4^{---} + H^+ \rightleftarrows VO_4H^{--}$$

(pyrovanadate existant surtout en solution sous la forme monomoléculaire) ;

— suivant *bc* : la condensation trimoléculaire :

$$3VO_4H^{--} + 3H^+ \rightleftarrows (V_3O_9)^{---} + 3H_2O ;$$

— suivant *cde* : une nouvelle condensation qui conduit aux vanadates orangés, deux fois plus condensés que les précédents :

$$2V_3O_9^{---} + 3H^+ \rightleftarrows V_6O_{17}H^{---} + H_2O.$$

Les coefficients de toutes ces équations correspondent bien avec nos résultats, mais l'examen attentif de la courbe A permet de faire quelques objections sérieuses à ces différentes interprétations.

1° Nous admettons, avec plusieurs auteurs, la forme monomoléculaire des pyrovanadates (V_2O_5, $2Na_2O$) en solution, c'est-à-dire que nous supposons l'existence au point équivalent *b* d'ions VO_4H^{--}. Toutefois, comme la partie *ab* de la courbe se place en milieu très alcalin (confondue avec OH^-), il nous semble plus logique d'écrire qu'elle représente la neutralisation des ions OH^- formés par l'action de l'acide H_2O sur la base forte VO_4^{---} :

$$VO_4^{---} + H_2O \rightarrow VO_4H^{--} + OH^-$$

plutôt que l'équilibre :

$$VO_4^{---} + H^+ \rightleftarrows VO_4H^{--}.$$

C'est dire que la base VO_4^{---} (orthovanadates) est trop forte pour exister en solution aqueuse.

2° La remarque suivante relative à la partie *bc* est beaucoup plus importante :

La forme et la pente de cette portion de courbe nous paraissent incompatibles avec la réaction de condensation qu'on lui attribue généralement :

$$3VO_4H^{--} + 3H^+ \rightleftarrows V_3O_9^{---} + 3H_2O \text{ (fig. 2).}$$

« pyrovanadate » « métavanadate »

Remarquons d'abord que cette partie de la courbe représente bien une réaction réversible entre les ions des « pyrovanadates » (V_2O_5, $2Na_2O$) et des « métavanadates » (V_2O_5, Na_2O) ; à force ionique égale, on obtient la même courbe en titrant un « pyrovanadate » par un acide, ou un « métavanadate » par une base forte ; et en faisant abstraction de la formation de l'ion coloré par addition d'acide, on peut dire que dans les deux cas l'équilibre est pratiquement instantané.

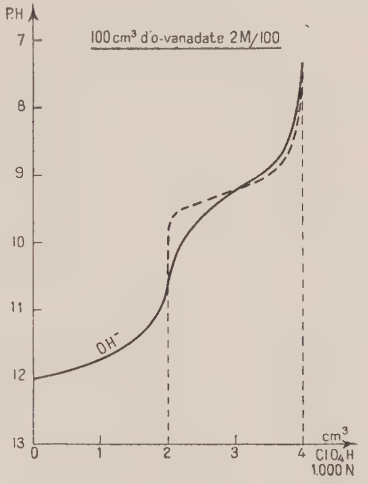


Fig. 2.

Nous avons tracé sur la figure 2 la courbe de neutralisation d'une solution 2N/100 de vanadate, et, en pointillé, la courbe théorique qui traduirait la réaction de condensation trimoléculaire. On voit que les deux courbes sont presque confondues entre les points d'abscisse 2,7 et 4, bien que la courbe théorique présente en général une pente moins accentuée que la courbe expérimentale ; puis s'écartent notablement l'une de l'autre, comme Souchay et Carpeni (6) l'ont aussi constaté. La courbe théorique s'amorce du côté alcalin par un coude assez brusque, après une chute rapide du *p*H de la même façon que la partie *cde* de la courbe A (fig. 1). On peut expliquer facilement la pente très faible qu'elle présente au début, entre les points d'abscisse 2 et 3, en examinant la relation d'équilibre correspondant à la réaction de condensation :

$$\frac{(VO_4H^{--})^3(H^+)^3}{(V_3O_9^{---})} = \text{Cte.}$$

on voit que (H^+) varie d'abord pratiquement comme $\sqrt[3]{(V_3O_9^{---})}$ donc assez lentement.

Il semble bien au contraire que la courbe expérimentale de la figure 2, et la partie *bc* de la courbe A de la figure 1, possèdent la

forme et la pente des courbes qui représentent simplement la neutralisation d'un couple acide-base (Ici le pK est voisin de 9,2). Comme ces portions de courbe correspondent à l'addition d'un équivalent d'acide ou de base elles représenteraient plus simplement l'équilibre :

$$VO_4H^{--} + H^+ \rightleftarrows VO_4H_2^-$$

auquel correspond la relation :

$$\frac{(VO_4H^{--})(H^+)}{(VO_4H_2^-)} = K \neq 3.10^{-10}$$

(valeur calculée en tenant compte des coefficients d'activité).

On voit que la pente de la courbe du côté alcalin est donnée au début par $(H^+) = A(VO_4H_2^-)$; elle est donc plus forte que celle de la courbe en pointillé. Si l'on essaye de vérifier à l'aide des résultats expérimentaux la constance de la relation d'équilibre correspondant à la réaction de condensation trimoléculaire : $\frac{(VO_4H^{--})^3(H^+)^3}{(V_3O_9^{---})}$ on doit obtenir des résultats assez concordants en s'adressant aux points situés sur la partie commune des courbes expérimentale et théorique, et de plus en plus divergents avec les autres points. C'est bien ce que Souchay et Carpeni ont constaté ; ils ont expliqué le désaccord par la présence possible selon eux d'ions VO_4^{---}.

Remarque. — Alors que les réactions de condensation et de décondensation qui provoquent en général un réarrangement moléculaire sont lentes (par exemple : vanadate orangé $\rightleftarrows$ vanadate incolore ; *o*-phosphate $\rightleftarrows$ pyrophosphate), les réactions que traduit la portion de courbe *bc* sont pratiquement instantanées, comme nous l'avons fait remarquer précédemment. Ceci est encore un argument défavorable à l'hypothèse de la réaction de condensation.

En résumé, nous supposons donc surtout la présence au point équivalent *c* de la courbe A figure 1 d'ions $VO_4H_2^-$ (ions des « métavanadates » : V_2O_5, Na_2O). Il n'est pas exclu de supposer pour cela l'existence en plus faible quantité, d'autres ions tels que VO_3^- ou $V_3O_9^{---}$ en équilibre avec $VO_4H_2^-$, que l'on trouve dans certaines combinaisons solides minérales et organiques (11) (12).

3° La partie *cde* (courbe A) représente la formation de l'ion coloré, et correspond exactement à 1/2 équivalent H^+. Si l'on admet que les « vanadates » orangés sont deux fois plus condensés que les ions « métavanadiques » que nous avons écrits $VO_4H_2^-$ cette portion de courbe traduit la réaction de condensation :

$$2VO_4H_2^- + H^+ \rightarrow V_2O_7H_3^- + H_2O$$

réaction qui attribue à ces ions colorés une formule bimoléculaire. Il est important de remarquer qu'on ne peut tenter aucune vérification

quantitative à l'aide de cette portion de courbe car elle ne représente pas une réaction réversible. L'expérience prouve en effet que les ions colorés ne sont pas en équilibre avec ceux qui leur ont donné naissance.

Ainsi, en titrant par une base forte à partir du point équivalent *e*, on obtient immédiatement un *p*H très alcalin (11-12). Le *p*H diminue lentement avec le temps. En portant la solution à l'ébullition pendant quelques instants, on retrouve le point correspondant de la portion de courbe (*cde*). On peut supposer que par l'addition de base forte, il se fait de préférence la réaction (en supposant la présence de $(V_2O_7H_3^-)$:

$$V_2O_7H_3^- \rightleftarrows V_2O_7H_2^{--} + H^+.$$

La valeur de la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(V_2O_7H_2^{--})(H^+)}{(V_2O_7H_3^-)}$$ étant très faible : 10^{-11} ou 10^{-12}.

D'autre part, nous avons remarqué le phénomène suivant : si l'addition d'acide à partir du point C est rapide et abondante il se développe une coloration rouge qui peut être très intense et peut masquer complètement la coloration jaune. Cette coloration (qui apparaît aussi lorsque l'on élève la température vers 80°) est d'ailleurs fugace ; elle ne persiste pas plus de quelques minutes, mais il est intéressant de constater que sa disparition s'accompagne d'une élévation sensible du *p*H, c'est-à-dire d'une consommation d'ions H^+. Si par exemple, on ajoute rapidement à partir du point équivalent C, 2 cm³ d'acide, on note immédiatement un *p*H voisin de 5,2 ; une minute plus tard la coloration rouge s'est déjà atténuée considérablement, et le *p*H est alors voisin de 5,75. Il évoluera ensuite plus lentement jusqu'à la valeur 6,10 environ. Il est certain que la coloration rouge n'est pas due à la formation de pentoxyde V_2O_5 colloïdal, ou même par exemple, à celle de l'acide hypothétique VO_4H_3 (fin de la neutralisation des orthovanadates : $VO_4H_2^- + H^+ \rightarrow VO_4H_3$), car la disparition de ces combinaisons au profit de $V_2O_7H_3^-$ libérerait des ions H^+. Tout ce que l'on peut dire, c'est qu'il existe certainement un ion de coloration rouge en très faible concentration en équilibre avec les vanadates orangés.

4° En *f* ; après addition de 3 équivalents d'acide on peut s'attendre à la précipitation de l'hydroxyde puisque l'on est parti d'*o*-vanadate (V_2O_5, $3Na_2O$). Or, en ce point, à *p*H 1,8, on n'observe dans la solution (la concentration du vanadium est alors devenue égale à $1{,}40.10^{-1}$ par suite de la dilution) aucun précipité d'hydroxyde, ce qui a fait dire, à certains auteurs, que l'hydroxyde restait colloïdal bien que les solutions ne présentent pas l'effet Tyndall ; la chaleur permettant la

floculation complète. Cependant au bout de quelques jours on note l'apparition d'un précipité d'hydroxyde.

Les courbes de neutralisation de solutions plus diluées permettent de prouver que l'hydroxyde n'est pas en général colloïdal, mais qu'il possède simplement une solubilité relativement grande. En effet, supposons que le palier *ef* traduise la précipitation de V_2O_5. Le produit de solubilité qui s'écrit en supposant la présence de $V_2O_7H_3^-$: $(V_2O_7H_3^-)(H^+) = S$ montre que pour une concentration plus petite de vanadium, le palier de précipitation doit se placer en milieu plus acide. Or, l'expérience montre au contraire que pour une solution 10 fois moins concentrée ($1{,}4.10^{-2}$), on obtient la courbe 2 (fig. 3)

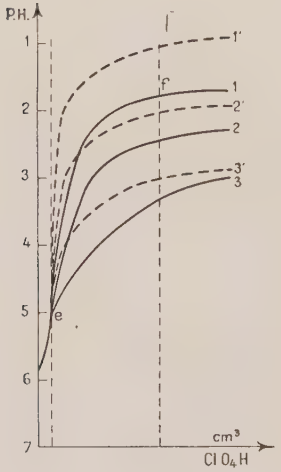


Fig 3.

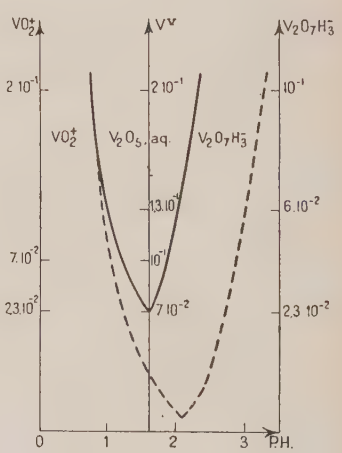


Fig. 4.

lorsque l'on neutralise par ClO_4H N/10. Si la précipitation devait avoir lieu en milieu plus acide, l'addition d'acide N/10 ne permettrait pas d'atteindre le palier de précipitation, et l'on obtiendrait une courbe semblable à celle que nous avons dessinée en pointillé (courbe 2'). La courbe 2 est parfaitement reproductible. Même résultat avec une solution 2N 10^{-3} titrée par ClO_4H 10^{-1} ou 10^{-2} (courbes 3 et 3').

Cette disposition des courbes de neutralisation s'explique facilement par le passage direct de l'ion coloré $V_2O_7H_3^-$ au cation VO_2^+ et met en évidence la solubilité relativement grande de l hydroxyde non évolué. On peut d'ailleurs déterminer approximativement la concentration totale limite du vanadium pour laquelle il n'y aura plus de

précipitation de l'hydroxyde. On constate par exemple que dans une solution N/10 de vanadate ($[V^v] = 10^{-1}$) neutralisée par l'acide perchlorique, la précipitation commence vers pH 2 (au bout de plusieurs jours) :

$$V_2O_7H_3^- + H^+ \rightarrow V_2O_5\downarrow \text{ aq.}$$

Pour la même concentration, la neutralisation par une base forte d'une solution acide (cation VO_2^+) montre que la précipitation débute vers pH 1,20 :

$$VO_2^+ + OH^- \rightarrow 1/2\ V_2O_5\downarrow \text{ aq.}$$

Le pH du point isoélectrique est donc compris entre ces 2 valeurs : 1,2 et 2. En opérant avec des solutions plus diluées, on trouve qu'il est voisin de 1,6. La concentration totale du vanadium est alors approximativement $7{,}0.10^{-3}$.

Ces résultats permettent de construire la courbe de précipitation de l'hydroxyde (fig. 4) avec :

$$S_1 = (V_2O_7H_3^-)(H^+) \# 5.10^{-4}$$
$$S_2 = (VO_2^+)(OH^-) \# 8.10^{-15}$$

et :

$$K = \frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^3}{(VO_2^+)^2} \# 8.10^{-4}.$$

Précipitation de l'hydroxyde par ébullition. — Nous avons déjà dit précédemment que l'hydroxyde peut être précipité des solutions N/10, en milieu acide et à chaud. On peut expliquer partiellement ce phénomène par la variation de la force relative de deux acides chargés (électriquement) différemment en fonction de la constante diélectrique du solvant. On sait en effet que la force des acides non chargés diminue par rapport à celle des acides chargés positivement lorsque la constante diélectrique diminue. Or, la constante diélectrique de l'eau qui est égale à 78 à température ordinaire, devient voisine de 55 à 100°. Le calcul montre qu'une telle variation de la constante diélectrique provoque une augmentation de la différence des pK de l'acide non chargé $V_2O_7H_4$ (V_2O_5, aq.) et de l'acide chargé positivement VO_2^+, aq. qui peut être de l'ordre d'une unité. Pratiquement, l'élévation de température provoque une diminution de la force de l'acide non chargé $V_2O_7H_4$ (V_2O_5, aq.), qui se traduit par une translation vers les pH moins acides de la branche de courbe correspondante de la courbe de solubilité de l'hydroxyde ($V_2O_7H_3^- + H^+ \rightarrow V_2O_5$, aq.). On obtient ainsi une nouvelle courbe de solubilité voisine de celle qui est dessinée en pointillé sur la figure 4. Elle est compatible avec l'expérience qui montre qu'une solution

2M/100 de vanadate (V total = 2M/100) précipite légèrement à chaud à pH 2 et ne précipite pas à pH 2,50.

Conclusion. — Notre étude met en évidence la possibilité d'une identité de formules des vanadates et des phosphates ; ce qui se justifie du point de vue de la systématique. Mais les phosphates et les vanadates diffèrent sensiblement par les vitesses de transformation entre formes simples et formes condensées. C'est ainsi qu'il y a condensation et décondensation, chez les vanadates, puisque les vitesses de réaction sont suffisamment grandes. Il n'en est pas de même pour les phosphates. On sait en effet que les ortho et les pyrophosphates sont stables dans tout le domaine de pH, sauf en milieu acide, où même à température ordinaire a lieu avec une vitesse notable la réaction de décondensation :

$$P_2O_7H_4 \rightarrow PO_4H_3.$$

Résumé

Les 4 paliers de la courbe de neutralisation des orthovanadates (V_2O_5, $3Na_2O$) peuvent représenter les réactions et équilibres suivants :

a) neutralisation des ions OH^- formés par :

$$VO_4^{---} + H_2O \rightarrow VO_4H^{--} + OH^-;$$

b) l'équilibre :

$$VO_4H^{--} + H^+ \rightleftarrows VO_4H_2^- \qquad K \# 3.10^{-10};$$

c) la condensation :

$$\underset{\text{incolore}}{2VO_4H_2^-} + H^+ \rightarrow \underset{\text{orangé}}{V_2O_7H_3^-} + H_2O;$$

d) l'équilibre :

$$\underset{\text{orangé}}{V_2O_7H_3^-} + 3H^+ \rightleftarrows \underset{\text{jaune}}{2VO_2^+} + 3H_2O;$$

avec :

$$K = \frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^3}{(VO_2^+)^2} \# 8.10^{-4}.$$

Si la concentration totale du vanadium est supérieure à 7.10^{-2} environ, il peut y avoir précipitation de pentoxyde V_2O_5, aq. Les produits de solubilité à 25° (pentoxyde non évolué) sont approximativement :

$$S_1 = (V_2O_7H_3^-)(H^+) \# 5.10^{-4}$$
$$S_2 = (VO_2^+)(OH^-) \# 8.10^{-15}.$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) JANDER-ADEN. — *Z. Phys. Chem* , 1929, **144**, 197.
(2) JANDER-ADEN. — *Z. anorg. Chem.*, 1933, **212**, 1.
(3) BRINTZINGER-WALLACH. — *Z. anorg. Chem.*, 1935, **224**, 103.
(4) DULBERG. — *Z. Phys. Chem.*, 1903, **45**, 129.
(5) SOUCHAY. — *Ann. Chim.*, 1943, **18**, 109.
(6) SOUCHAY-CARPENI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 160.
(7) H. T. S. BRITTON-ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1930, 1261.
(8) H. T. S. BRITTON-ROBINSON. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 1955.
(9) H. T. S. BRITTON-WELFORD. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 764.
(10) CARRIÈRE-GUITER. — *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 329.
(11) PRANDTL-HESS. — *Z. anorg. Chem.*, 1913, **82**, 103.
(12) CANNERI-COZZI. — *Wien. Chem. Zeit.*, 1943, **46**, 193.

CHAPITRE II

EXISTENCE DU CATION VO_2^+ EN MILIEU ACIDE

PRODUIT DE SOLUBILITÉ DU PENTOXYDE ÉVOLUÉ

On sait qu'il existe en solution, en milieu acide fort, des ions du vanadium pentavalent. Nous avons montré au chapitre précédent que même pour des concentrations voisines de 10^{-1}, les vanadates se transformaient directement par acidification de leurs solutions en cations du vanadium pentavalent ; ce qui prouvait une solubilité assez grande du pentoxyde V_2O_5 en milieu acide.

Britton et Welford (1), Meyer et Aulich (2) ont déterminé approximativement la solubilité à 18° et 100° dans différents acides forts, sans conclure sur la nature de l'ion existant en solution. Ce sont des mesures de potentiel d'oxydo-réduction qui ont permis à Carpenter (3), Hart et Partington (4) de prouver l'existence de l'ion VO_2^+ en milieu acide.

Nous nous sommes proposé de mettre en évidence l'existence de cations par des mesures de solubilité et de *p*H.

Remarques. — 1° Nous ne pouvons employer pour cette étude la méthode potentiométrique (construction des courbes : *p*H en fonction des volumes de base ou d'acide ajoutés) comme nous l'avons fait pour l'étude de la précipitation de l'hydroxyde $VO(OH)_2$. Pour V_2O_5 comme pour un grand nombre d'hydroxydes le phénomène de précipitation se place en milieu trop acide pour que le palier de précipitation soit visible sur la courbe de neutralisation.

2° Toutes les mesures de solubilité obtenues en mettant en présence l'hydroxyde et le dissolvant ne permettent d'obtenir que le produit de solubilité de l'hydroxyde évolué (Produit de solubilité vrai).

I. — Principe de la méthode utilisée

Nous avons déterminé à 100° la solubilité de l'hydroxyde évolué en fonction de l'activité des ions H^+. Si le pentoxyde de vanadium passe en solution acide sous forme d'ion VO_2^+, nous avons la réaction d'équilibre :

$$V_2O_5 \text{ aq.} + 2H^+ \rightleftarrows 2VO_2^+ \text{ aq} + H_2O$$

que l'on peut aussi écrire :

$$VO_2^+ + OH^- \rightleftarrows 1/2V_2O_5 \text{ aq.} + 1/2H_2O.$$

A cette dernière équation correspond le produit de solubilité :

$$S = (VO_2^+)(OH^-).$$

Nous devrons donc vérifier que :

$$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)} = \frac{S}{K_{H_2O}} = C^{te}.$$

Le pentoxyde évolué est chauffé en présence de solutions acides de titres variés, durant 4 heures à douce ébullition au reflux. Puis, l'excès est filtré à chaud. On peut alors mesurer le *p*H, et titrer le vanadium dissous, après refroidissement à 25° car les résultats ainsi obtenus permettent de calculer le produit de solubilité à 100°. En effet, d'une part les résultats de Britton-Welford et Meyer-Aulich montrent que la solubilité du pentoxyde évolué est plus faible à chaud qu'à froid ; il ne peut donc se former ni solution colloïdale, ni dépôt de V_2O_5 par refroidissement. D'autre part, la concentration des ions H^+, dans ce cas particulier, est pratiquement la même aux deux températures puisque nous opérons avec des solutions d'acides forts HCl, ClO_4H... (pratiquement complètement dissociés dans les deux cas) et que les ions H^+ ne participent à aucune réaction au cours du refroidissement :

— Il n'y a pas de précipitation d'hydroxyde.

— La formation éventuelle de complexes ne fait pas intervenir les ions H^+, puisque les anions complexants sont neutres au sens de Brönsted ; par exemple :

$$VO_2^+ + nCl^- \rightleftarrows [VO_2Cl_n]^{(n-1)-}.$$

Seul le coefficient d'activité varie avec la température.

Pour des forces ioniques inférieures à 0,2, on sait que le coefficient d'activité dans l'eau à 25° peut être calculé par la formule :

$$-\log f_{25} = \frac{0{,}5Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}33\sqrt{\mu}a.10^8}.$$

Pour l'eau à 100°, il vient :

$$-\log f_{100} = \frac{0{,}61Z^2\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}35\sqrt{\mu}a.10^8}.$$

Comme la force ionique au cours du refroidissement ne varie pas (ou légèrement s'il y a formation de complexes) on a donc pratiquement la relation suivante entre les deux logarithmes (pour $\mu < 0{,}2$) : $\frac{\log f_{100}}{\log f_{25}} = 1{,}21$. Elle nous permettra de calculer l'activité des ions H^+ à 100° à l'aide des mesures de *p*H effectuées à 25°.

Remarque. — Nous supposerons en outre que le coefficient d'activité de l'ion positif monovalent VO_2^+ est pratiquement égal ou toujours proportionnel à celui de l'ion H^+.

II. — Réactifs

1° *Préparation du pentoxyde.* — Dans un bécher, on acidifie une solution de vanadate de sodium (5M/100 environ) par l'acide perchlorique jusqu'à *p*H 2 environ. Puis on porte doucement à l'ébullition en agitant ; l'hydroxyde précipite. On prolonge l'ébullition quelques instants, laisse refroidir, filtre et lave à l'eau tiède.

2° *Solutions acides.* — Ce sont des solutions exactement 2.10^{-2}N, 5.10^{-2}N, 10^{-1}N et 5.10^{-1}N des acides ClO_4H, ClH, SO_4H_2.

III. — Mesures

1° *Titrage du vanadium pentavalent. — Principe.* — Il est dosé directement en milieu sulfurique 2N par une solution titrée de fer ferreux en présence d'acide phosphorique et de diphénylamine-sulfonée comme indicateur d'oxydo-réduction (voir mode opératoire au chapitre IX).

2° *Mesures de p*H. — Le *p*H est mesuré à 25° à l'aide d'une électrode de verre donnant en milieu acide des potentiels parfaitement reproductibles. Avant chaque série de mesures on trace une courbe

d'étalonnage : potentiel/pH, à l'aide de solutions d'acide fort, ajustées avec soin à des pH parfaitement connus. Par exemple :

Solutions d'acide chlorhydrique	pH d'après Falkenhagen (5)	Potentiels mesurés Electrode Jouan 1 456
0,010N	2,045	0,039
0,050N	1,38	0,000
0,100N	1,10	— 0,018
0,500N	0,43	— 0,057

On obtient ainsi une droite.

IV. — Résultats

1° *Solubilité dans l'acide perchlorique.* — Les résultats sont consignés dans le tableau suivant. Durée de chauffage : 4 heures.

Remarque. — Pour les temps de chauffage compris entre 3 et 15 heures la concentration finale du vanadium pentavalent est la même :

Conc. initiale	pH à 25°	f^+_H à 25°	f^+_R à 100°	(H^+) à 100°	$[VO_2^+]$	(VO_2^+) à 100°	$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ à 100°
2N/100	1,91	0,87	0,85	$1,2\ 10^{-2}$	$1,85.10^{-3}$	$1,60\ 10^{-3}$	$1,32.10^{-1}$
5N/100	1,45	0,84	0,81	$3,34.10^{-2}$	$5,6\ 10^{-3}$	$4,55\ 10^{-3}$	$1,36.10^{-1}$
N/10	1,18	0,79	0,755	$6,3.10^{-2}$	$1,08\ 10^{-2}$	$8,15.10^{-3}$	$1,29.10^{-1}$
5N/10	0,57	0,745	0,70	$2,54.10^{-1}$	$5,42.10^{-1}$	$3,8.10^{-2}$	$1,48.10^{-1}$
						Moyenne :	$1,36.10^{-1}$

La valeur pratiquement constante du rapport $\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ vérifie l'hypothèse de l'existence de l'ion VO_2^+ en milieu acide. Elle permet aussi de supposer que l'ion perchlorique ne donne pas de complexes stables à chaud avec VO_2^+.

2° *Solubilité dans l'acide chlorhydrique.* — Durée de chauffage : 4 heures.

Conc. initiale	pH à 25°	f_H^+ à 25°	f_H^+ à 100°	(H+) à 100°	$[VO_2^+]$	(VO_2^+) à 100°	$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ à 100°
N/100	2,15	0,90	0,88	$6,93.10^{-3}$	$1,53.10^{-3}$	$1,35.10^{-3}$	$1,95.10^{-1}$
2N/100	1,83	0,87	0,85	$1,45.10^{-2}$	$3,1.10^{-3}$	$2,65.10^{-3}$	$1,83.10^{-1}$
5N/100	1,48	0,84	0,81	$3,20.10^{-2}$	$6,65.10^{-3}$	$5,4\ 10^{-3}$	$1,69.10^{-1}$
N/10	1,23	0,795	0,76	$5,65.10^{-2}$	$1,43.10^{-2}$	$1,08.10^{-2}$	$1,92\ 10^{-1}$
5N/10	0,70	0,74	0,695	$1,9\ 10^{-2}$	$5,5.10^{-2}$	$4,07.10^{-2}$	$2,14.10^{-1}$

Moyenne : $1,90.10^{-1}$

Ici encore la valeur du rapport est pratiquement constante, mais sa valeur moyenne est légèrement supérieure à celle des résultats précédents ($1,36.10^{-1}$). On peut supposer qu'il subsiste à chaud des complexes chlorhydriques peu stables.

Produit de solubilité. — On peut à l'aide de ces deux séries de résultats calculer le produit de solubilité à 100° du pentoxyde évolué. Nous prendrons pour valeur du rapport $\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ la moyenne des résultats relatifs aux solutions perchloriques soit $1,3.10^{-1}$.

Il vient :

$$\frac{(VO_2^+)}{(H^+)} = \frac{S}{K_{H2O}} = 1,3.10^{-1}$$

avec :

$$S = (VO_2^+)(OH^-)$$

à 100° :

$$K_{H2O} = 5,75.10^{-13}$$

d'où :

$$S_{100} = 7,5.10^{-14}.$$

On peut obtenir aussi une valeur approchée du produit de solubilité à température ordinaire du pentoxyde évolué. Les résultats de Britton-Welford (1) montrent que pour une même concentration ini-

tiale d'acide perchlorique ou chlorhydrique, la différence de solubilité à 100° et à 18° est faible. On peut écrire approximativement :

$$\frac{[VO_2^+]_{18}}{[VO_2^+]_{100}} = 1,2.$$

Le rapport $\frac{(VO_2^+)}{(H^+)}$ aurait donc pour valeur approchée à 25° : $1,5.10^{-1}$, au lieu de $1,3.10^{-1}$. Ce qui donne pour S avec $K_{H_2O} = 10^{-14}$:

$$S_{25} = 1,5.10^{-15}.$$

On peut comparer cette valeur à celle du produit de solubilité du pentoxyde non évolué que nous avons donné au chapitre précédent (8.10^{-15}). L'évolution de V_2O_5 se traduit par un produit de solubilité (et une solubilité) environ 6 fois plus petit.

3° *Solubilité dans l'acide sulfurique* — Dans le cas de l'acide sulfurique, la méthode que nous avons décrite n'est plus utilisable rigoureusement car l'acide sulfurique ne possède qu'une acidité forte. La deuxième acidité a pour pK à 25° : 1,9. La dissociation, et par conséquent, la concentration des ions H^+ peut être sensiblement différente à chaud et à froid. Les mesures que nous avons faites permettent cependant de comparer la solubilité dans les trois acides. Dans le tableau ci-dessous, nous ne donnons que le pH mesuré à 25° et la concentration du vanadium.

Concentration initiale	pH à 25°	$[VO_2^+]$
2N/100	2,10	$2,6.10^{-3}$
5N/100	1,75	$7,50.10^{-3}$
N/10	1,38	$1,72.10^{-2}$
5N/10	0,75	$6,7.10^{-2}$

En comparant ces résultats aux précédents, on voit que pour une même concentration initiale de l'acide la concentration du vanadium est toujours plus grande dans les solutions sulfuriques. On peut donc supposer l'existence de complexes sulfuriques peu stables.

Résumé

C'est l'ion VO_2^+ qui existe en milieu acide :

— Produit de solubilité à 100° du pentoxyde évolué : $S_{100} = 7{,}5.10^{-14}$.

— » » à 25° » » $S_{25} \# 1{,}5.10^{-15}$.

— Existence de complexes chlorhydriques et sulfuriques peu stables, les complexes sulfuriques sont les plus stables.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. T. S. Britton-Welford. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 895.
(2) Meyer-Aulich. — *Z. anorg. Chem.*, 1930, **194**, 278.
(3) Carpenter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1847.
(4) Hart et Partington. — *J. Chem. Soc.*, 1940, 1532.
(5) Falkenhagen. — *Electrolytes*.

CHAPITRE III

VANADIUM TÉTRAVALENT

Précipitation de l'hydroxyde

En milieu acide le vanadium tétravalent existe sous forme d'ion vanadyle VO^{++}.

Préparation de la solution d'ions vanadyles. — Dans toutes nos recherches sur le vanadium tétravalent nous avons employé une solution perchlorique, ceci parce que l'anion perchlorique ne donne pratiquement pas de complexes avec les cations.

Méthode à l'hydrogène sulfuré (1). — *Principe.* — Réduction par l'hydrogène sulfuré d'une suspension d'acide vanadique (V_2O_5) dans l'acide perchlorique décinormal.

La solution obtenue ne renferme ni soufre colloïdal, ni vanadium pentavalent. Son *p*H est voisin de 2.

Nous l'avons titrée par deux méthodes différentes :

a) par potentiométrie, vers *p*H 1,5, à 50°-60° : oxydation par le permanganate ;

b) après oxydation par le permanganate en léger excès, et destruction de l'excès d'oxydant par l'azoture de sodium, nous avons titré

par le fer ferreux en milieu sulfurique 3N, en présence de diphénylamine-sulfonée comme indicateur (voir au chapitre IX la description de la méthode).

Les résultats obtenus par ces deux méthodes concordent à 0,2 o/o près. Le titre de la solution est voisin de 10^{-2}.

La solution acide ne s'oxyde pas à l'air de façon sensible. Au bout d'un mois, nous n'avons trouvé aucun changement du titre.

L'acidité libre est déterminée avec précision à l'aide des complexes oxaliques de l'ion vanadyle (voir la description de la méthode au chapitre V).

Courbe de neutralisation de la solution d'ions vanadyles

Dès *p*H 3-4, les composés du vanadium tétravalent s'oxydent au contact de l'air. Nous avons donc opéré en atmosphère d'azote.

La courbe de la figure 5 représente la neutralisation d'une solution $1{,}160 \times 10^{-2}$ en ion VO^{++}, par la soude 0,990N/10. Le volume initial est 45,0 cm³. L'acidité libre correspond à 5,00 cm³ de soude 0,990N/10.

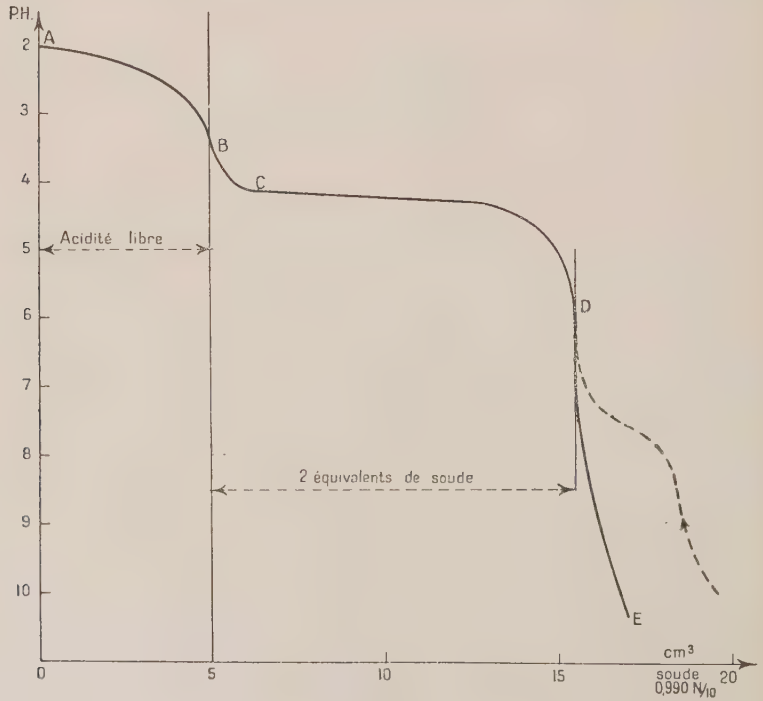


Fig. 5.

1° *La partie* AB (jusqu'à *p*H 3,5 environ) correspond à la neutralisation de l'acide fort $(H_3O)^+$ que l'on désigne par « acidité libre ». On voit qu'il est difficile sinon impossible de déterminer directement avec précision cette acidité libre, car il n'y a pas de chute brusque du *p*H au point équivalent ;

2° *Au point* C débute le palier de précipitation. On voit que la précipitation de l'hydroxyde est complète en D, après addition, à partir de la droite d'acidité libre (5 cm³), de 10,5 cm³ de soude 0,990N/10. Ceci correspond exactement à l'addition de deux équivalents de base conformément à l'équation :

$$VO^{++} + 2OH^- \rightarrow VO(OH)_2.$$

Ce résultat est en désaccord avec ceux de Britton (2) (3) qui trouve que la précipitation de l'hydroxyde demande plus de deux équivalents de base, et explique ce phénomène par la formation d'un hypothétique vanadite de sodium peu soluble. On peut dire qu'il ne se produit ni sels basiques en quantité sensible, ni adsorption notable au cours de la précipitation en milieu perchlorique.

3° *Portion de la courbe* DE. — On sait que l'hydroxyde de vanadyle est un ampholyte. On peut donc s'attendre à trouver au delà du point D le palier correspondant à la redissolution du précipité. C'est ce palier (dessiné en pointillé sur la figure 5) que l'on obtient en acidifiant une solution alcaline de vanadium tétravalent (hypovanadate). Il débute vers *p*H 8,0 lorsque la concentration totale du vanadium est voisine de 10^{-2}. La précipitation est lente ; mais peut être accélérée par élévation de la température. Elle est pratiquement terminée vers *p*H 6 après addition de 1/2 équivalent H^+. Ceci permet de supposer l'existence vers *p*H 8-9 de l'ion $V_2O_5H^-$ (ou $V_4O_9^{--}$). La réaction de précipitation s'écrit :

$$V_2O_5H^- + H^+ \rightarrow V_2O_5H_2 + H_2O \rightarrow 2VO(OH)_2.$$

Le produit de solubilité est $S_2 = (V_2O_5H^-)(H^+) \# 5.10^{-11}$. Or, on constate que la courbe de la figure 5 ne présente pas de palier de redissolution de l'hydroxyde. La forme de la portion DE peut s'expliquer par la redissolution très lente du précipité. Nous voyons deux causes possibles du phénomène :

a) *Evolution du précipité.* — On constate que le *p*H d'une solution d'ion vanadyle en contact avec l'hydroxyde fraîchement précipité diminue avec le temps. Ceci est dû à l'évolution du précipité qui s'accompagne d'une diminution sensible de la solubilité. Cette diminution entraîne la précipitation d'une nouvelle quantité d'hydroxyde ; des ions OH^- sont donc consommés, et le *p*H diminue.

Arrêtons par exemple la précipitation d'une solution N/100 lorsque la moitié du vanadium est précipitée ; le *p*H est alors 4,27. Au bout

d'une demi-heure, il est devenu égal à 4,10. Une telle diminution du *p*H conduit à un produit de solubilité seulement cinq fois plus faible. Cependant, il semble que l'évolution du précipité est plus rapide en milieu neutre, mais elle ne peut être tenue pour seule responsable de l'insolubilisation quasi totale de l'hydroxyde de vanadyle.

b) *Structure différente de l'hydroxyde et des anions du vanadium tétravalent.* — Pour la grande majorité des hydroxydes amphotères, il existe une analogie de structure entre la forme hydroxyde et la forme anion.

Exemples :

Forme hydroxyde	Forme anion
AlO_3H_3, aq.	$\rightarrow AlO_2^-$, aq.
FeO_3H_3, aq.	$\rightarrow FeO_2^-$, aq.
CrO_3H_3, aq.	$\rightarrow CrO_2^-$, aq.
BeO_2H_2, aq.	$\rightarrow BeO_2H^-$, aq.
ZnO_2H_2, aq.	$\rightarrow ZnO_2H^-$, aq.
PbO_2H_2, aq.	$\rightarrow PbO_2H^-$, aq.

Or, nous avons montré que le vanadium tétravalent existe en milieu alcalin vraisemblablement sous forme d'anions $V_2O_5H^-$ ou $V_4O_9^{--}$. Si l'on suppose que l'hydroxyde précipite sous la forme $VO(OH)_2$, on voit que l'analogie de structure n'existe pas, et l'on conçoit que le passage d'un corps peu soluble monomoléculaire, à un anion di ou tétramoléculaire se fasse lentement si l'on suppose qu'il s'effectue par l'intermédiaire des particules restant en très faible concentration dans la solution, et qu'il nécessite la rencontre de plusieurs d'entre elles.

Remarque. — Par suite de l'évolution du précipité avec le temps, la partie CD de la courbe de précipitation (palier de précipitation) n'est pas parfaitement reproductible. Sa forme dépend essentiellement du temps qui s'écoule entre chaque addition de soude. Si la précipitation complète de l'hydroxyde est suffisamment rapide (quelques minutes ; cas de la figure 5), la partie de la courbe CD est très voisine de la courbe de précipitation théorique (courbe logarithmique). Ainsi, la précipitation débute à *p*H 4,15 ; lorsque les 9/10 du vanadium sont précipités, la concentration des ions VO^{++} est devenue 10 fois plus faible et d'après l'expression du produit de solubilité, le *p*H doit avoir baissé de 0,5 unité de *p*H (soit *p*H 4,65). La courbe expérimentale indique (abscisse 14,5) un *p*H de 4,7, ce qui est en très bon accord avec la théorie.

4° *Partie* BC. — Sur la figure 6*a*, nous avons représenté la courbe

de précipitation théorique d'un hydroxyde. La partie AB correspond à la neutralisation de l'acidité libre. Au point C, le produit de solubilité :

$$(M^{n+})(OH^-)^n = S$$

est dépassé et le palier de précipitation s'amorce presque perpendiculairement à la direction des ordonnées (pH). Dans le cas d'un ion monovalent, il est possible que l'on obtienne une courbe se rapprochant de la courbe théorique.

Mais dans le cas d'un ion polyvalent (Fe^{3+}, Al^{3+}, VO^{++}), il est logique de supposer qu'il peut se produire, avant la précipitation, des ions intermédiaires tels $VO(OH)^+$. Autrement dit, il se produira la

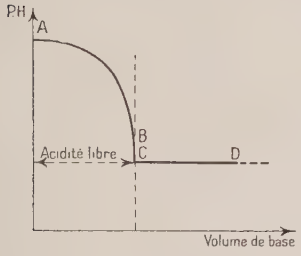


Fig. 6*a*.

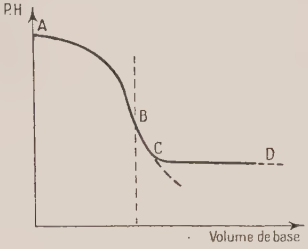


Fig. 6*b*.

neutralisation de la première acidité de l'ion acide considéré. Nous aurons par exemple le couple acide-base :

$$(VO, nH_2O)^{++} \rightleftarrows (VO(OH), n'H_2O)^+ + H_3O^+$$

avec la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO(OH)^+)(H^+)}{(VO^{++})} = K_1.$$

La partie BC de la courbe qui précède le palier de précipitation correspond à cette neutralisation. Lorsque le produit de solubilité de l'hydroxyde est dépassé, la précipitation s'amorce suivant CD (fig. 6*b*).

Produit de solubilité

Il est donné par la relation :

$$(VO^{++})(OH^-)^2 = S_1.$$

On doit calculer S_1 de la manière suivante :

Ecrivons que jusqu'au début de précipitation la relation ci-dessous est toujours vérifiée :

$$[VO^{++}] + [VO(OH)^+] + [VO(OH)_2] = c.$$

c étant la concentration totale.

Si nous supposons que les molécules $VO(OH_2)$ n'existent pas dans la solution, ou que leur concentration est négligeable il vient :

$$[VO^{++}] + [VO(OH)^{+}] = c \qquad \text{ou} \qquad \frac{(VO^{++})}{f_{VO^{++}}} + \frac{(VO(OH)^{+})}{f_{VO(OH^{+})}} = c.$$

Entre (VO^{++}) et $VO(OH)^{+}$ nous avons la relation :

$$\frac{(VO(OH)^{+})(H^{+})}{(VO^{++})} = K_1.$$

La relation précédente peut s'écrire :

$$(VO^{++})\left[\frac{1}{f_{VO^{++}}} + \frac{K_1}{f_{VO(OH)^{+}}.(H^{+})}\right] = c.$$

Au début de la précipitation, (VO^{++}) est donnée par le produit de solubilité :

$$(VO^{++}) = \frac{S_1}{(OH^{-})^2} = \frac{S_1(H^{+})^2}{K^2_{H_2O}}$$

d'où la relation :

$$S_1\left[\frac{(H^{+})^2}{f_{VO^{++}}} + \frac{K_1.(H^{+})}{f_{VO(OH)^{+}}}\right] = c.K^2_{H_2O}.$$

Il suffit donc de déterminer les pH de début de précipitation pour deux concentrations totales données pour calculer K_1 et S_1.

Résultats

Nous avons obtenu par exemple :

pour $[VO^{++}] = 1{,}02.10^{-2}$: pH de précipitation $= 4{,}13$
pour $[VO^{++}] = 1{,}1.10^{-3}$: pH de précipitation $= 4{,}57$.

La relation précédente donne :

$$\begin{cases} K_1 = 1{,}7.10^{-5} & \text{ou} \quad pK_1 = 4{,}77 \\ S_1 = (7{,}4 \pm 1).10^{-23}. \end{cases}$$

Résumé

a) La précipitation de l'hydroxyde est précédée de la formation d'ions intermédiaires $VO(OH)^{+}$.

b) C'est bien l'hydroxyde $VO(OH)_2$ qui précipite, sans formation de sels basiques (en milieu perchlorique), ni adsorption notable.

c) Pour une solution M/100 d'ion VO^{++}, la précipitation débute à pH 4,13 (à 20°).

d) Le précipité d'hydroxyde évolue lentement avec le temps.

e) Produits de solubilité de l'hydroxyde :

$$S_1 = (VO^{++})(OH^-)^2 = 7{,}4.10^{-23}$$
$$S_2 = (V_2O_5H^-)(H^+) \neq 5.10^{-11}.$$

Constante d'acidité K_1 du couple $VO^{++} \rightleftarrows VO(OH)^+ + H^+$.

$$K_1 = 1{,}7.10^{-5} \quad \text{ou} \quad pK_1 = 4{,}77.$$

BIBLIOGRAPHIE

(1) Yost et Claussen. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 3350.
(2) H. T. S. Britton. — *J. Chem. Soc. London*, 1934, 1842.
(3) H. T. S. Britton-G. Welford. — *J. Chem. Soc. London*, 1940, 758.

CHAPITRE IV

LE COUPLE OXYDO-RÉDUCTEUR $V^{(V)}/V^{(IV)}$

Potentiel apparent en fonction du *p*H

Les mesures de potentiel d'oxydo-réduction du système $V^{(V)}/V^{(IV)}$ qui figurent dans la littérature sont nombreuses (voir p. 33). Elles donnent en général le potentiel du couple pour une concentration déterminée d'un acide fort ou d'une base forte. Il est rare de trouver une indication sur le *p*H des solutions et sur la variation du potentiel en fonction de l'activité des ions hydrogène. Nous nous sommes proposé de tracer la courbe du potentiel apparent en fonction du *p*H et de l'interpréter à l'aide des résultats des chapitres précédents. Rappelons que seul le potentiel apparent est utilisable directement par le chimiste : c'est celui du système pour des concentrations totales en oxydant et en réducteur égales. Il varie sous l'influence du *p*H, par suite de la disparition de certains ions par formation de composés peu ionisés, avec la force ionique, etc... Il permet de prévoir les réactions d'oxydo-réduction, de dismutation et les domaines d'existence des différents ions et molécules.

I. En milieu très acide. — On sait que généralement à partir du *p*H 0, le potentiel augmente rapidement avec la concentration de l'acide fort. On ne peut qu'enregistrer les résultats expérimentaux. Il est difficile de les interpréter rigoureusement : la variation des coefficients d'activité est en général très mal connue, et lorsque augmente la concentration de l'acide on s'écarte de plus en plus du

milieu aqueux puisque la concentration des ions et molécules de l'acide devient du même ordre de grandeur que celle des molécules d'eau. Toutefois le potentiel mesuré renseigne parfaitement sur les propriétés chimiques du système, qui doit devenir très oxydant en milieu acide concentré. Par exemple, l'indicateur coloré orthophénanthroline ferreuse dont le potentiel varie peu avec le *p*H, n'est pas oxydé par le couple $V^{(v)}/V^{(iv)}$ en milieu chlorhydrique 2N. Il l'est en milieu 5N.

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau suivant. Nous avons opéré en milieu perchlorique pour éviter la formation de complexes ; nous avons montré précédemment que l'ion SO_4^{--} par exemple, complexe légèrement VO^{++} et VO_2^+.

ClO_4H Normalité	Potentiel
9,5	1,30
5	1,18
2	1,06
1 (pH = 0,1)	1,02

Nous rappelons que les potentiels sont déterminés par rapport à celui de l'électrode normale d'hydrogène, pris pour 0.

II. Entre *p*H 0 et *p*H 1,5. — Nous avons vérifié : 1° que le système est réversible ; 2° que la variation du potentiel en fonction du *p*H est conforme à l'équilibre :

$$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftarrows VO^{++} + H_2O.$$

1) Le potentiel du couple est donné par la relation :

$$E = E_0 + 0{,}058 \log. \frac{(VO_2^+)(H^+)^2}{(VO^{++})}$$

E_0 est le potentiel normal. Rappelons qu'il est défini par la valeur 1 du rapport des activités des ions VO_2^+ et VO^{++}, et par $(H^+) = 1$. Carpenter (1) l'a déterminé avec soin, et l'a trouvé égal à 1,00 volt. A *p*H constant et à force ionique constante on peut donc écrire :

$$E = A + 0{,}058 \log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}.$$

La figure 7 représente la variation du potentiel en fonction du logarithme du rapport $\frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}$ à *p*H 1,10. La force ionique des solutions ($1{,}25.10^{-1}$) est maintenue constante par addition de perchlorate de sodium. Pour la valeur 1 du rapport la concentration des deux ions est 10^{-2}. On voit que le potentiel varie comme $0{,}058 \log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]}$ tant

que la concentration de l'un des ions est supérieure à 10^{-4} environ :

$$\log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]} = \log. \frac{10^{-2}}{10^{-4}} = 2 \qquad \text{et} \qquad \log. \frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = -2.$$

Lorsque la concentration de l'un des ions devient inférieure à cette valeur, la variation du potentiel ne suit plus la théorie. La courbe

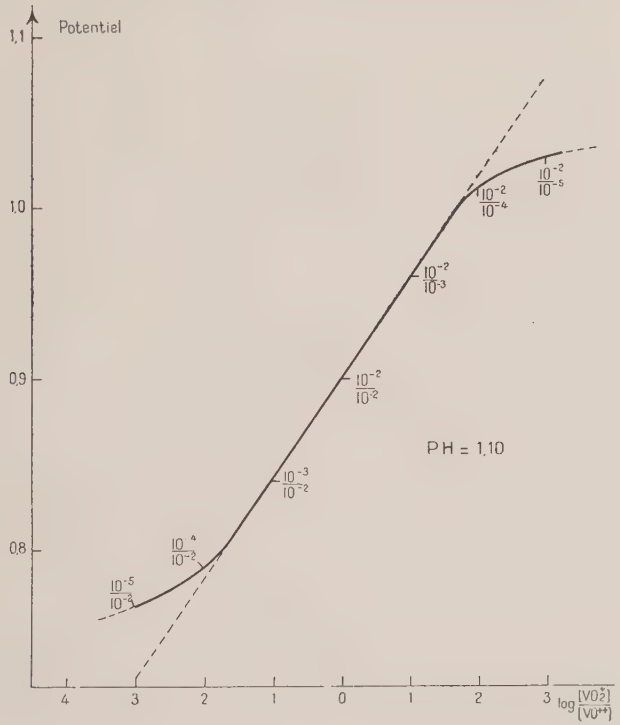


Fig. 7.

tend vers une limite qui serait le potentiel d'une solution ne renfermant pratiquement que l'un des deux ions. Mais le potentiel d'une telle solution n'est pas parfaitement reproductible. Il ne peut être défini qu'à 0^v01 ou 0^v02 près (Ici $1,04 \pm 0,01$ pour VO_2^+ et $0,76 \pm 0,01$ pour VO^{++}).

2° Dans la relation $E = E_0 + 0,058 \log. \frac{(VO_2^+)(H^+)^2}{(VO^{++})}$ faisons $\frac{[VO_2^+]}{[VO^{++}]} = 1$.

Il vient :

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{f_{VO_2^+} . (H^+)^2}{f_{VO^{++}}}$$

ou encore :

$$E = E'_0 - 0{,}116\ pH.$$

On peut vérifier facilement que le potentiel varie comme 0,116 pH entre les pH 0 et 1,5 environ.

Ainsi en milieu perchlorique normal (soit pH = 0,1) on a E = 1,018. A pH 1,1, on trouve E = 0.900 d'où $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0{,}118$, en parfait accord avec la théorie.

III. Entre pH 1,5 et pH 3 environ. — La courbe représentant la variation du potentiel apparent en fonction du pH est représentée en trait plein sur la figure 8 : courbe $1/1\left(\frac{7 \cdot 10^{-3}}{7 \cdot 10^{-3}}\right)$. Entre les pH 1,5 et 3, la pente de cette courbe devient très sensiblement supérieure à celle de la portion précédente (pH 0 à 1,5 : $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0{,}116$). L'explication de ce phénomène est la suivante :

On peut montrer, à pH 3,5 par exemple, que les vanadates orangés, qui représentent à ce pH le vanadium pentavalent, n'ont pratiquement aucune influence sur le potentiel que l'on mesure : les vanadates orangés ($V_2O_7H_3^-$ ou $V_6O_{17}H^{---}$) oxydent très lentement; aussi le système $2VO^{++} + 5H_2O - 2e \rightarrow V_2O_7H_3^- + 7H^+$ est-il pratiquement irréversible.

Or, nous avons montré au chapitre précédent que le passage du cation VO_2^+ aux vanadates (ou inversement) avait lieu entre les pH 3 et 1 environ. Lorsque par suite de la formation de « vanadates orangés » la concentration de l'ion VO_2^+ diminue, le potentiel apparent qui dépend du rapport des concentrations des deux ions, varie donc plus rapidement que 0,116 pH. Pour mettre ce phénomène en évidence, nous avons tracé sur la figure 8, d'une part la droite XX' qui représente la pente théorique $\left(\frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0{,}116\right)$, et, d'autre part, en pointillé, la courbe que l'on obtiendrait approximativement si les concentrations des ions VO_2^+ et VO^{++} ne variaient pas, c'est-à-dire si la transformation $VO_2^+ \rightleftarrows$ vanadates n'avait pas lieu. Elle diffère sensiblement de la droite théorique par suite de la variation des coefficients d'activité des deux ions au cours de l'acidification de la solution initiale par l'acide perchlorique (pH 3 environ). On voit que la diminution de la concentration de VO_2^+, qui marque le début de la transformation en vanadates, devient sensible dès pH 1,5. On peut calculer la concentration du cation en chaque point en écrivant que la différence de potentiel, à un pH donné, entre la courbe expérimentale et la courbe en pointillé est due à la diminution de la concentration de VO_2^+ ; on peut donc espérer déterminer à l'aide de ces courbes le

degré de condensation des vanadates orangés, par exemple en montrant que seule la relation $\frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^3}{(VO_2^+)^2} = K$ qui correspond à l'équilibre :

$$2VO_2^+ + 3H_2O \rightleftarrows V_2O_7H_3^- + 3H^+$$

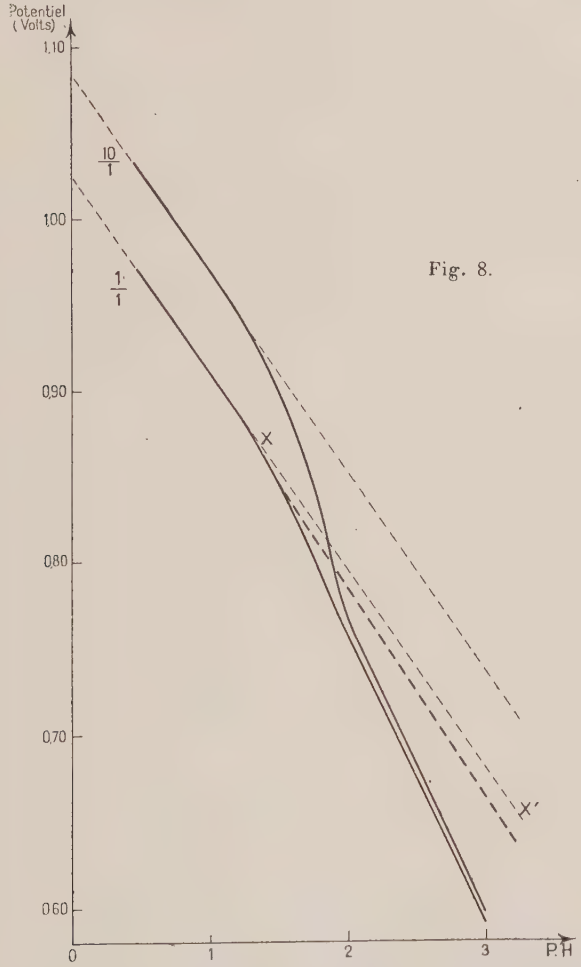


Fig. 8.

conserve une valeur constante à tout *p*H situé entre 1,5 et 3. Malheureusement le tracé de la courbe en pointillé est approché (on ne connaît qu'approximativement la variation des coefficients d'activité).

D'autre part, les ions et molécules qui existent en solution dans ce

domaine de pH sont mal connus : on peut avoir par exemple, à côté de VO_2^+ et de $V_2O_7H_3^-$ des molécules $V_2O_7H_4$ et, si l'on suppose l'existence d'hexavanadates, tous les ions depuis $V_6O_{17}H^{---}$ jusqu'à $V_6O_{17}H_4$.

On peut cependant calculer K à différents pH en supposant que la concentration des molécules $V_2O_7H_4$ est faible. La valeur moyenne de K est voisine de 6.10^{-4} ; en bon accord avec celle que nous avons donnée au chapitre premier (8.10^{-4}).

Remarques. — 1° Nous avons tracé aussi, en trait plein, sur la figure 8 la courbe du potentiel apparent pour la valeur 10 du rapport $V^{(V)}/V^{(IV)}\left(\frac{7.10^{-2}}{7.10^{-3}}\right)$. Elle met mieux en évidence que la courbe 1/1 la variation rapide du potentiel par suite de la disposition des ions VO_2^+. Elle se confond pratiquement avec la courbe 1/1 vers pH 3 ; ce qui montre que les « vanadates orangés » ($V_2O_7H_3^-$, $V_6O_{17}H^{---}$) n'ont aucune influence sur le potentiel apparent.

2° Entre pH 1,5 et pH 3 nous avons en solution un système irréversible ($VO^{++}/V_2O_7H_3^-$) et un système réversible (VO^{++}/VO_2^+).

C'est ce dernier qui impose son potentiel (tant que la concentration du cation VO_2^+ reste supérieure à une certaine valeur).

IV. A pH > 3. — Nous avons montré que les vanadates orangés n'avaient pas d'influence sur le potentiel. Il est cependant reproductible entre pH 3 et pH 3,75 environ. La pente de la courbe potentiel/pH est alors égale à 0,20, ce qui s'explique ainsi : la réaction d'oxydation des ions VO^{++} en vanadates s'écrit :

$$2VO^{++} + 5H_2O - 2e \rightarrow V_2O_7H_3^- + 7H^+.$$

S'il y avait équilibre le potentiel du couple serait donné par :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \log. \frac{(V_2O_7H_3^-)(H^+)^7}{(VO^{++})^2}.$$

Or, Gauguin (2) a montré récemment, d'une part que la variation du potentiel apparent en fonction du pH (en milieu alcalin) du système irréversible :

$$SCN^- + 4H_2O - 6e \rightarrow SO_4^{--} + CN^- + 8H^+$$

est représentée par :

$$E = A + 0{,}01 \log. \frac{(H^+)^8}{(SCN^-)},$$

et d'autre part que la courbe obtenue permet de prévoir les propriétés des thiocyanates.

Nous écrirons de même :

$$E = E'_0 + 0{,}029 \log. \frac{(H^+)^7}{(VO^{++})^2}$$

et si l'activité de l'ion VO^{++} est constante :

$$E = A - 0{,}203\ pH \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0{,}203.$$

Remarque. — On arrive au même résultat : $\frac{\Delta E}{\Delta pH} = 0{,}203$ en supposant l'existence d'hexavanadate $V_6O_{17}H^{---}$:

$$6VO^{++} + 11H_2O - 6e \rightarrow V_6O_{17}H^{---} + 21H^+.$$

A pH 3,7 environ (pour $[VO_2^+] = [VO^{++}] = 10^{-2}$) intervient un nouveau phénomène : la solution qui était verte devient vert noir par suite de la formation d'un composé du vanadium pentavalent et du vanadium tétravalent qui reste colloïdal. Le colloïde floculе lentement pendant plusieurs semaines comme nous l'ont montré des solutions colloïdales conservées en tubes scellés.

L'étude des courbes : pH en fonction du volume de soude ajoutée, montre que le pH de précipitation de ce composé colloïdal dépend de la valeur du rapport $V^{(v)}/V^{(iv)}$; ainsi pour $[V^4] = C^{te} = 10^{-2}$, on trouve, pour $V^{(v)}/V^{(iv)} = 1$ pH = 3,5 et pour $V^{(v)}/V^{(iv)} = 10$ pH = 3. La composition du composé formé est difficile à déterminer et paraît variable. Il semble que le rapport $V^{(v)}/V^{(iv)}$ varie entre 3 et 4.

Avec la formation du colloïde des ions vanadyles disparaissent plus ou moins suivant la concentration initiale des vanadates. Ceux qui subsistent disparaissent bientôt (entre pH 4 et 5) avec la précipitation de l'hydroxyde $VO(OH)_2$. Les potentiels mesurés à partir de pH 4 environ ne sont pas reproductibles. Il en est ainsi jusqu'à pH 8,5 environ. A ce pH, le colloïde repasse lentement en solution et l'on voit apparaître la coloration marron rouge des anions du vanadium tétravalent. Nous avons trouvé à l'équilibre les potentiels suivants :

pH	Potentiels
8,50	— 0,200
9,20	— 0,255
9,63	— 0,285
10,00	— 0,320
10,70	— 0,390

On retrouve ces valeurs du potentiel (à 0,01 volt près) avec des solutions ne renfermant que du vanadium tétravalent (pour une concentration identique).

Ces potentiels négatifs montrent que les hypovanadates sont des réducteurs puissants.

Remarque. — Lorsque l'on ajoute à une solution acide renfermant des vanadates et des ions VO^{++} de la soude, on obtient des *p*H 2,5 à l'endroit où tombe la goutte de réactif, et malgré une agitation

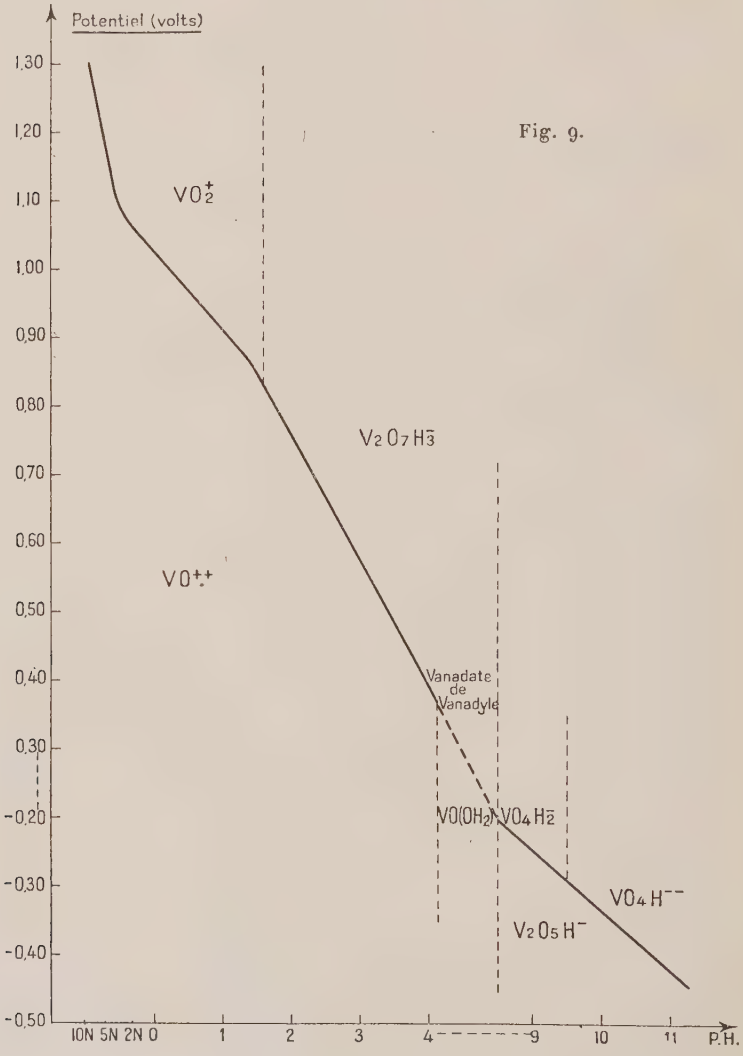


Fig. 9.

vigoureuse, la formation du colloïde. Celui-ci se redissout ensuite lentement. Sa redissolution entraîne une variation continue du *p*H et du potentiel, et interdit toute mesure sérieuse. Pour cette raison,

nous avons étudié la variation du potentiel en fonction du *p*H à partir d'une solution de *p*H 3 que nous avons acidifiée par l'acide perchlorique normal.

En conclusion, nous avons tracé sur la figure 9 la courbe complète potentiel apparent/*p*H. Elle rassemble les principales propriétés oxydo-réductrices du système $V^{(v)}/V^{(iv)}$. Elle nous a permis de décrire deux dosages rapides du vanadium en présence de chrome (chap. IX).

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. E. Carpenter. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1847.
(2) Gauguin. — *Thèse Paris*, 1948.
N. H. Furman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1675.
C. D. Coryell et D. M. Yost. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1909.
Walden-Hammet-Edmonds. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 57.
F. Farster-F. Bötteher. — *Z. Phys. Chem.*, 1930, **151** A, 321.
T. Rutter. — *Z. anorg. Chem.*, 1907, **52**, 368.
Von Del Fresno-L. Valdes. — *Z. anorg. Chem.*, 1929, **183**, 251-257.
Von Del Fresno-É. Mairlot. — *Z. anorg. Chem.*, 1933, **214**, 73.
P. Bilek. — *Coll. Trav. Chim. Tchécoslov.*, 1938, 430.
Willard-Young. — *Ind. Eng. Chem.*, 1928, **20**, 972.
C. F. Smith-C. A. Getz. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1938, **10**, 191.

CHAPITRE V

LES COMPLEXES OXALIQUES DE V^{iv}

I. — Mode d'étude. Généralités

La famille de courbes de la figure 10 résume l'étude des complexes oxaliques de l'ion vanadyle. Ce sont des courbes de neutralisation par de la soude N/10 de solutions renfermant toutes, dans le même volume initial, une concentration égale de vanadium tétravalent et une concentration variable d'ions oxaliques, introduits par mélange d'une solution de perchlorate de vanadyle et d'une solution *neutre* d'oxalate de potassium. Le rapport de la concentration moléculaire totale d'oxalate à celle du vanadium, prend les valeurs 1, 2, 3, 4, 6, 15. Ces nombres, pour la commodité de l'exposé, nous serviront à désigner les courbes correspondantes.

L'étude des complexes conduit à comparer leurs courbes de neutralisation à la courbe de précipitation de l'hydroxyde, dessinée en pointillé sur la figure 10. Nous la désignerons par : courbe o.

Préparation des solutions de complexes. — La solution de perchlorate de vanadyle est préparée et titrée par la méthode décrite au chapitre précédent. La solution d'oxalate de potassium est préparée par pesée exacte du sel pur (R. P.).

Toutes les solutions de complexes oxaliques sont bleues. La coloration est nettement plus accentuée que celle d'une solution ne renfermant que des sels de vanadyle.

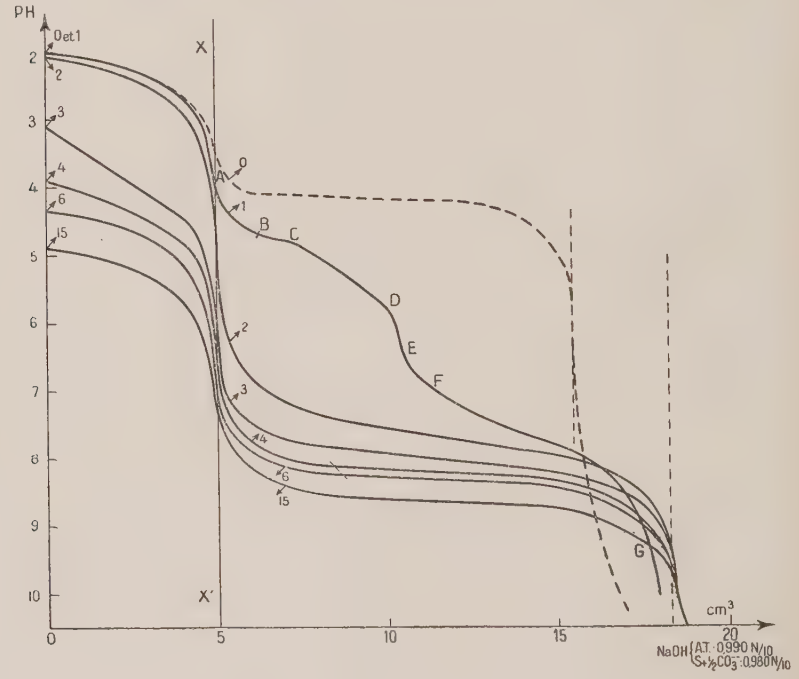


Fig. 10.

Technique des mesures. — Elles sont effectuées en atmosphère d'azote. La solution de soude contenue dans la burette était préalablement purgée d'air par un courant d'azote. La température est restée voisine de 20°.

Existence de complexes stables. — L'examen de la figure 10 montre immédiatement que la présence d'ions oxaliques élève le *p*H de précipitation de l'hydroxyde ; c'est-à-dire que l'ion vanadyle est fortement complexé. En effet, on voit d'après l'expression du produit de solubilité $S = (VO^{++})(OH^{-})^2$, que le *p*H de précipitation est fonction de la concentration de l'ion vanadyle ; à un *p*H de précipitation élevé correspond une très faible concentration des ions VO^{++} libres.

II. — Formules des complexes oxaliques

Nous appuierons notre étude sur trois remarques essentielles :

1° *Acidité libre des solutions.* — Nous avons fait remarquer au chapitre III que l'absence de chute brusque du *p*H sur la courbe o (courbe de précipitation de l'hydroxyde) ne permet pas de déterminer avec précision l'acidité libre de la solution correspondante. Toutefois, l'examen de la courbe permet d'affirmer que le point d'inflexion est situé entre les points d'abscisses 4,8 et 5,2. Or, les courbes 2 à 15 présentent toutes un point d'inflexion et une chute brusque du *p*H après l'addition de 5 cm³ de soude. Toutes les solutions correspondantes possèdent donc la même acidité libre forte ou faible (voir plus loin), et l'on peut dire d'une part que l'introduction d'oxalate neutre dans la solution de perchlorate de vanadyle permet d'en déterminer avec précision l'acidité libre, et, d'autre part que la formation des complexes oxaliques de l'ion VO^{++} en milieu acide, ne met pas en jeu d'ions hydrogène, puisque l'acidité libre reste inchangée. On peut donc affirmer que les complexes sont de la forme :

$$[VO(C_2O_4)_n]^{(2n-2)-} \rightleftarrows VO^{++} + nC_2O_4^{--}.$$

Remarques. — *a*) Les complexes dont la formation met en jeu des ions hydrogène et dont on pourrait supposer l'existence sont, par exemple, en faisant intervenir le deuxième cation représentant le vanadium tétravalent :

$$VO(OH)^{+} - [VO(OH)_1(C_2O_4)_n]^{(2n-1)-} + H^{+} \rightleftarrows VO^{++} + nC_2O_4^{--}.$$

b) Le raisonnement précédent passe sous silence un cas particulier important que nous allons décrire :

Supposons que la formation d'un complexe que nous désignerons par $[C]^{-}$ libère un ion H^{+}, et que le complexe formé soit une base au sens de Brönsted. En milieu acide, nous aurons formation de l'acide correspondant : $[C]^{-} + H^{+} \rightleftarrows [C]H$. Le *p*H et l'acidité libre de la solution ne subiront donc pas de modification. Mais toutes les courbes représentant la neutralisation des solutions de ce complexe doivent se confondre à partir d'un point pour traduire la neutralisation de l'acidité faible ainsi formée. Or, les courbes de la figure 10 sont continuellement distinctes les unes des autres.

Nous verrons au chapitre suivant un exemple intéressant de ce cas particulier.

2° *Interprétation de la partie des courbes située à gauche de* XX (fig. 10). — On remarque :

a) que la courbe 1 est confondue avec la courbe 0 ;

b) que la courbe 2 est très voisine de cette dernière ;

c) que toutes les autres s'en éloignent de plus en plus.

Ceci s'explique facilement de la façon suivante :

Tant que la totalité des ions oxaliques introduits est engagée dans le complexe, il subsiste dans la solution tous les ions H^+ de l'acidité libre. Par contre, lorsque la totalité des ions oxaliques n'est pas complexée, nous avons la réaction :

$$C_2O_4^{--} + H^+ \rightarrow C_2O_4H^-$$

et le pH est donné par la relation :

$$\frac{(C_2O_4^{--})(H^+)}{(C_2O_4H^-)} = K_2.$$

K_2 est la constante d'ionisation de la deuxième acidité de l'acide oxalique ; $pK_2 = 4,1$.

Le pH de la solution dépend donc de la quantité d'ions oxaliques non complexés. En conséquence les courbes 3, 5..., etc., sont des portions de la courbe de neutralisation de la deuxième acidité de l'acide oxalique. La courbe 3 en particulier représente le palier de neutralisation car sa partie médiane est voisine du pK de la deuxième acidité. Ainsi s'explique sa forme rectiligne.

Remarque. — Les acides correspondant aux ions complexes oxaliques sont forts, sinon il y aurait une réaction semblable à la précédente soit :

$$\text{ion complexe} + H^+ \rightarrow \text{acide correspondant}$$

et les courbes 1 et 2 ne seraient pas voisines de la courbe 0.

Tout ce qui précède nous permet d'affirmer qu'*il existe un complexe stable renfermant deux ions oxaliques pour un ion vanadyle.*

En effet la courbe 2 est très voisine de la courbe 0 : il n'y a donc pas d'ions oxaliques libres en quantité sensible. D'autre part cette courbe montre aussi que la concentration des ions vanadyles libres dans la solution est très faible puisque le pH de précipitation de l'hydroxyde se trouve considérablement augmenté, on peut le situer au moins au-dessous du point d'intersection de la courbe et de la droite XX', c'est-à-dire à un pH supérieur à 5,5 (quelle que soit d'ailleurs la signification de la portion de courbe située à droite de XX'). Nous rappelons que le produit de solubilité de l'hydroxyde est :

$$S = 7,4.10^{-23}.$$

A pH 5,5 on aurait déjà $(VO^{++}) \# 10^{-6}$.

Le complexe s'écrit donc (à $(H_2O)_n$ près) : $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$.

Les courbes 3, 4..., 15 montrent que les solutions correspondantes renferment des concentrations croissantes d'ions oxaliques libres. C'est-à-dire que s'il existe des complexes oxaliques renfermant plus de deux ions oxaliques pour un ion vanadyle, ces complexes sont

nettement moins stables que celui décrit précédemment. Nous donnons plus loin une vérification quantitative de ces affirmations.

3° *Etude du pH de précipitation de l'hydroxyde sur la courbe 1.* — La courbe 1 présente à partir de B (*p*H 4,70) un palier de précipitation. Ce *p*H de précipitation est supérieur de 0,55 unité *p*H à celui d'une solution 10^{-2}N en ions vanadyles. L'expression du produit de solubilité : $S=(VO^{++})(OH^-)^2$ montre que la concentration est 10 à 11 fois plus faible que dans cette solution, soit environ 10^{-3}N. Or, si le complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ existait seul, la concentration des ions vanadyles devrait être égale à la moitié de la concentration totale introduite, soit 5×10^{-3}N. Nous sommes donc amené à supposer l'existence d'un complexe renfermant moins de deux ions oxaliques pour un ion vanadyle ; c'est vraisemblablement : $[VO(C_2O_4)]$ (à $(H_2O)_n$ près).

Vérification quantitative. — Le *p*H des solutions est donné par la relation :

$$\frac{(C_2O_4^{--})(H+)}{(C_2O_4H^-)} = K_2.$$

Connaissant le *p*H, on peut calculer la valeur du rapport $\frac{(C_2O_4^{--})}{(C_2O_4H^-)}$. En remplaçant les activités par les concentrations, il vient :

$$\frac{[C_2O_4^{--}]f_{C_2O_4^{--}}}{[C_2O_4H^-]f_{C_2O_4H^-}} = \frac{K_2}{(H^+)}.$$

Or, la concentration de l'acide $C_2O_4H^-$ peut être calculée : l'acidité forte initiale : $[H^+]_i$ (représentée avec une bonne approximation par 5 cm³ d'acide 0,990N) se transforme en ce que nous appellerons l'acidité libre oxalique $C_2O_4H^-$ suivant l'égalité :

$$[H^+]_i = [C_2O_4H^-] + [H^+] \text{ de la solution} = \text{l'acidité libre initiale.}$$

Connaissant le *p*H on peut calculer $[C_2O_4H^-]$; on possède ainsi tous les éléments nécessaires pour le calcul de la quantité totale d'ions oxaliques libres.

Remarque. — A partir de *p*H 4, la concentration des ions H^+ devient plus de cent fois plus faible que dans la solution 0, dont le *p*H est égal à 2. On peut dire alors que $[C_2O_4H^-]$ est pratiquement constante pour toutes les solutions, et que seule la valeur du rapport $\frac{(C_2O_4^{--})}{(C_2O_4H^-)}$ varie.

Résultats

a) *Solution 3.* — On obtient :

$$[C_2O_4H^-] = 1{,}0.10^{-2}$$
$$[C_2O_4^{--}] = 0{,}13.10^{-2}$$
Concentration totale : $1{,}13.10^{-2}$.

Cette concentration correspond à *1,03 équivalent* oxalique libre.

b) *Solution 4.* — On trouve :

$$[C_2O_4H^-] = 1{,}09.10^{-2}$$
$$[C_2O_4^{--}] = 1{,}29.10^{-2}$$
Concentration totale : $2{,}38.10^{-2}$.

Cette concentration représente *2,06 équivalents oxaliques libres.*

Ces résultats prouvent (aux erreurs d'expérience près) que les solutions 3, 4, n renferment 1, 2, $n-2$ équivalents oxaliques libres. Ils confirment donc :

— l'existence d'un complexe stable renfermant deux ions oxaliques pour un ion vanadyle : $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$

— et montrent qu'il n'existe pas de complexe stable plus riche en ions oxaliques.

Vérification expérimentale. — Nous avons reconstitué des solutions renfermant dans le même volume que les solutions étudiées (soit 45 cm³), la même acidité libre (soit 5,0 cm³ 0,990N/10), et un ou deux équivalents oxaliques. Nous avons ajouté une quantité calculée de chlorure de sodium pour obtenir des forces ioniques semblables à celles des solutions 3 et 4, et comparé les *p*H des solutions obtenues à ceux des solutions expérimentales.

Résultats :

I. Solution renfermant *un équivalent oxalique :*

son *p*H est *3,12* *p*H de la *solution 3 : 3,10.*

II. Solution renfermant *deux équivalents oxaliques :*

son *p*H est *3,95* *p*H de la *solution 4 : 3,92.*

III. — Interprétation complète des courbes de la figure 10

La partie des courbes située à droite de XX′ ne représente pas la précipitation de l'hydroxyde. En effet, d'une part, nous n'avons observé aucune précipitation et, d'autre part, la quasi-totalité de ces portions de courbes, exception faite d'une petite partie de la courbe 2,

se trouve dans un domaine de pH où se place la redissolution de l'hydroxyde non évolué (pH 6,5-8). Elles ne peuvent donc en représenter la précipitation, et il faut admettre qu'elles traduisent le passage direct du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions du vanadium tétravalent.

Or, on s'adresse en général au pH de précipitation de l'hydroxyde pour calculer la constante d'équilibre d'un complexe tel que $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$. Nous avons la relation : $\frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})^2}{([VO(C_2O_4^{--})_2]^{--})} = C_2$ correspondant à l'équilibre : $[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightleftarrows VO^{++} + 2C_2O_4^{--}$.

La connaissance du produit de solubilité et du pH de début de précipitation permet de connaître (VO^{++}) et les différents facteurs de l'expression. On voit que le calcul de C_2 est ici impossible par cette méthode.

Constitution des anions du vanadium tétravalent. — En fin de neutralisation, toutes ces courbes se rejoignent en une courbe commune lorsque sont ajoutés exactement 2,5 équivalents de soude. On peut donc dire que le passage de l'ion vanadyle aux anions du vanadium trétavalent demande 2,5 équivalents de base, ce qui se traduit par la réaction :

$$2VO^{++} + 3H_2O \rightleftarrows V_2O_5H^- + 5H^+$$

ou par des réactions correspondant à des anions plus condensés tels que :

$$4VO^{++} + 5H_2O \rightleftarrows V_4O_9^{--} + 10H^+.$$

On constate en fin de neutralisation l'apparition de la coloration brune (puis brun rouge) caractéristique des anions du vanadium tétravalent.

Anomalie présentée par les courbes. — Le passage direct du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions s'écrit :

$$2[VO(C_2O_4)_2]^{--} + 3H_2O \rightleftarrows V_2O_5H^- + 5H^+ + 4C_2O_4^{--}$$

et nous avons la relation :

$$\frac{(V_2O_5H^-)(H^+)^5(C_2O_4^{--})^4}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})^2} = A$$

d'où :

$$(H^+)^5 = \frac{A([VO(C_2O_4)_2]^{--})^2}{(V_2O_5H^-)(C_2O_4^{--})^4}$$

et en exprimant le pH en fonction des diverses concentrations :

$$p\text{H} = A' - 2/5 \log. ([VO(C_2O_4)_2]^{--}) + 1/5 \log. (V_2O_5H^-) + 4/5 \log. (C_2O_4^{--})$$

en posant :

$$A' = -1/5 \log. A.$$

Cette expression permet le calcul de la différence de pH entre deux points quelconques pris sur chaque courbe. Nous avons fait ce calcul pour les deux points d'abscisses 9 et 13 du *palier* des courbes 3 et 4. En passant de l'un à l'autre de ces deux points, la concentration de l'anion $V_2O_5H^-$ varie du simple au double (à la dilution près).

Remarque. — Le calcul montre que la force ionique de la solution reste sensiblement constante le long de toute la courbe. Nous avons donc employé directement les concentrations.

Résultats

a) *Sur la courbe 3* (1 équivalent oxalique libre) :

Différence de pH : { calculée : $pH_{13} - pH_9 = 0{,}255$; expérimentale : $8{,}15 - 7{,}90 = 0{,}250$

b) *Sur la courbe 4* (2 équivalents oxaliques libres) :

Différence de pH : { calculée : $pH_{13} - pH_9 = 0{,}21$; expérimentale : $8{,}30 - 8{,}15 = 0{,}15$

Ces résultats prouvent que la formule précédente traduit assez fidèlement la pente des paliers des différentes courbes. Par contre, elle ne permet pas d'expliquer la chute brusque de pH et le coude qui suivent l'intersection avec XX'. On peut d'ailleurs le constater facilement pour les courbes 3, 4, ... n : en effet, au début de la destruction du complexe, les ions oxaliques libérés ne vont pas modifier sensiblement la concentration totale des ions, puisque les solutions renferment déjà 1, 2, ... $n - 2$ équivalents oxaliques libres.

De même, la concentration du complexe ne subira qu'une faible variation. Nous aurons donc approximativement :

$$\Delta pH = 1/5\Delta \log. (V_2O_5H^-).$$

Si la concentration de l'anion varie du simple au double, le pH ne variera que de 1/5 log. 2, soit : 0,06 unité pH. Or, on constate sur les courbes, pour une telle variation de la concentration (points d'abscisses 5,5 et 6 par exemple) que la variation correspondante du pH est de l'ordre de 0,25 unité pH.

Un calcul analogue au précédent montre que la variation exacte est voisine de 0,08 unité pH, et le tracé des courbes permet de mettre en évidence la différence considérable qui existe entre la courbe théorique et la courbe expérimentale.

Mise en évidence d'un nouveau complexe

Les résultats précédents nous permettent de supposer :

1° que le passage du complexe aux anions se fait par l'intermédiaire d'une nouvelle combinaison ;

2° que la transformation du complexe en cette nouvelle combinaison ne met en jeu qu'un petit nombre d'ions H^+, ce qui explique la variation rapide du *p*H.

L'équilibre qui nous paraît susceptible de concrétiser ceci s'écrit :

$$[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightleftarrows [VO(OH)(C_2O_4)_n]^{(2n-4)-} + H^+ + (2-n)C_2O^{--}.$$

Valeur de *n*. — a) *Supposons* $n = 2$. — Dans ce cas, on obtient une relation dans laquelle les ions oxaliques ne jouent aucun rôle. En conséquence les solutions renfermant toutes la même concentration du complexe, les courbes devraient se confondre (sur une petite partie seulement) après l'intersection de XX'. Or, celles-ci sont parfaitement distinctes les unes des autres et il faut admettre que les ions oxaliques interviennent dans l'équilibre.

b) *Supposons* $n = 1$. — Nous avons la relation :

$$\frac{([VO(OH)C_2O_4]^-)(H^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})} = B.$$

A un *p*H donné, la valeur du rapport des concentrations des deux complexes dépend de la concentration des ions oxaliques libres : elle lui est inversement proportionnelle. C'est bien ce que montre la position relative des courbes. En effet, la valeur du rapport croît avec le nombre des centimètres cubes de soude ajoutés, et on rencontre bien successivement en partant de XX' les courbes 6, 4, 3 et 2.

D'autre part, il est évident que pour une concentration donnée d'ions oxaliques libres l'augmentation de la concentration des ions H^+ favorise la formation du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$.

Nous appellerons C_1' la constante d'équilibre du complexe $[VO(OH)C_2O_4]^-$:

$$C_1' = \frac{(VO(OH)^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(OH)C_2O_4]^-)}.$$

Remarques. — 1° La formation d'un nouveau complexe explique le changement de coloration des solutions qui intervient entre les points d'abscisse 5 et 7. La coloration passe du bleu au gris.

2° Il existe une analogie entre le passage de l'ion vanadyle à l'hydroxyde et le passage du complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ aux anions :

dans les deux cas, intervient l'ion intermédiaire $VO(OH)^+$ sous forme simple ou complexe :

$$VO^{++} \rightarrow VO(OH)^+ \rightarrow VO(OH)_2$$
$$[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightarrow [VO(OH)(C_2O_4)]^- \rightarrow V_2O_5H^-.$$

Expression et calcul de la constante B

Expression de B. — Un calcul simple montre que :

$$B = K_1 \frac{C_2}{C_1'}.$$

Calcul de B, — La transformation totale du complexe C_2 en C_1' :

$$[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightarrow [VO(OH)C_2O_4]^- + H^+ + C_2O_4^{--}$$

demande l'addition d'un équivalent de base soit ici 5,33 cm³ de soude 0,980N/10. On peut donc calculer en un point situé sur la partie des courbes représentant la transformation, la valeur des concentrations de chaque complexe puisque l'on connaît la concentration totale.

Nous prendrons des points situés au voisinage de XX', sur la partie des courbes où se manifeste une variation rapide de *p*H en fonction du nombre de centimètres cubes de soude ajoutés.

Exemples :

1° *Sur la courbe 3 :*

Point d'abscisse	5,30
*p*H	7,05
Concentration totale des complexes	$1{,}03 . 10^{-2}$
Concentration du complexe C_1'	$5{,}80 . 10^{-4}$
Concentration du complexe C_2	$9{,}75 . 10^{-3}$

Concentration des ions oxaliques. — Il faut tenir compte des ions libérés par la destruction du complexe C_2. Ici $[C_2O_4^{--}] = 1{,}10 . 10^{-2}$. Le calcul donne $B = 4{,}15 . 10^{-11}$.

Les résultats obtenus pour différents points des courbes 2, 3, 4 permettent d'accorder à la constante B la valeur de $5 . 10^{-11}$.

Nous pouvons calculer à l'aide de cette valeur celle du rapport des deux constantes d'équilibre $\frac{C_2}{C_1'}$. Il vient :

$$\frac{C_2}{C_1'} = \frac{B}{K_1} = \frac{5 . 10^{-11}}{1{,}7 . 10^{-5}} \# 3 . 10^{-6}.$$

Courbes théoriques représentant la transformation du complexe C_2 en complexe C'_1. — La connaissance de B permet de construire la courbe traduisant le passage du complexe C_2 en complexe C'_1 pour une concentration initiale déterminée des ions $C_2O_4^{--}$, en tenant compte des ions libérés au cours de la transformation par la destruction du complexe C_2. Nous avons représenté sur la figure 11, en pointillé, 3 courbes qui correspondent à des concentrations initiales d'ions $C_2O_4^{--}$ représentant respectivement 0, 1, 2 équivalents oxaliques libres.

Elles sont parfaitement confondues avec les courbes 2, 3, 4 tant que prédomine la réaction :

$$C_2 \rightarrow C'_1 + C_2O_4^{--} + H^+.$$

Elles s'en écartent lorsque se forme en quantité sensible l'anion $V_2O_5H^-$, ce qui permet de fixer le point où s'amorce la transformation du complexe C'_1 en anions du vanadium tétravalent.

La réaction s'écrit :

$$2[VO(OH)C_2O_4]^- + H_2O \rightleftarrows V_2O_5H^- + 2C_2O_4^{--} + 3H^+.$$

A cet équilibre correspond la relation :

$$\frac{(V_2O_5H^-)(C_2O_4^{--})^2(H^+)^3}{([VO(OH)C_2O_4]^-)^2} = A_1.$$

Nous nous proposons de calculer A_1. En effet, un calcul simple conduit à la relation suivante qui nous permettra alors le calcul de C'_1 :

$$\frac{S_2}{S_1^2} K_{H_2O}^4 = \frac{A_1 K_1^2}{C_1'^2} = K_3.$$

S_1 et S_2 sont les produits de solubilité de l'hydroxyde (chapitre III), et K_3 la constante de l'équilibre qui traduit le passage direct du cation vanadyle aux anions :

$$2VO^{++} + 3H_2O \rightleftarrows V_2O_5H^- + 5H^+.$$

Calcul de A_1. — La coexistence des deux réactions rend très difficile le calcul de la concentration exacte de l'ion $V_2O_5H^-$. Toutefois, on peut calculer celle-ci avec une approximation satisfaisante en raisonnant de la façon suivante :

Soit P, le point de jonction des courbes théorique et expérimentale (fig. 11) et appelons x l'abscisse de ce point à partir de XX'. Pratiquement la formation des anions débute en ce point, et la transformation est terminée en P' lorsque l'on a ajouté à partir de XX' 2,5 équivalents de soude, soit 13,33 cm³ de soude 0,980N/10. Nous supposerons que le passage des complexes aux anions se répartit

uniformément entre P et P', c'est-à-dire sur 13,33 — x cm³ de soude. On réduira l'erreur en calculant A_1 en des points éloignés de P.

Connaissant $[V_2O_5H^-]$, on calculera aisément les autres concentrations.

Les valeurs de A_1 calculées en différents points des courbes 2, 3, 4 sont voisines, et permettent d'accorder approximativement à cette constante la valeur 3.10^{-26}.

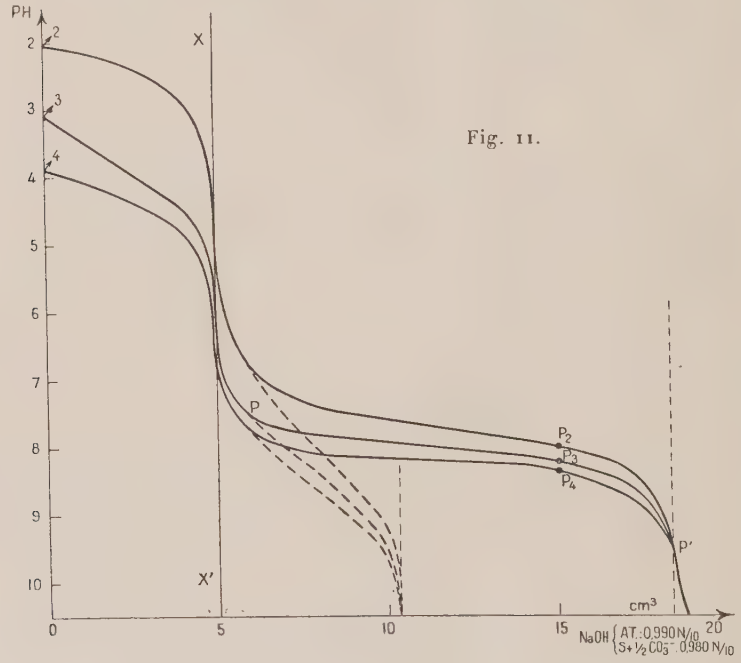


Fig. 11.

Valeur approximative des constantes K_3, C_2 *et* C_1'.

Les égalités $K_3 = \frac{S_2}{S_1^2} K_{H_2O}^4 = \frac{A_1 K_1^2}{C_1'^2}$ donnent :

$$K_3 = \frac{(V_2O_5H^-)(H^+)^5}{(VO^{++})^2} \# 9 \cdot 10^{-23}$$

$$C_1' = \frac{(VO(OH)^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(OH)_1C_2O_4]^-)} \# 3 \cdot 10^{-7}$$

d'où :

$$C_2 = \frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})^2}{([VO_1(C_2O_4)_2]^{--})} \# 9 \cdot 10^{-13}.$$

Etude particulière de la courbe 1 (fig. 10).

La courbe 1 coupe XX′ en A à *p*H 4. A ce point il ne peut y avoir précipitation de l'hydroxyde (*p*H de précipitation 4,15 pour une solution d'égale concentration). Celle-ci débute en B au début du petit palier BC, et libère des ions oxaliques. Le rapport de la concentration totale d'oxalate à la concentration totale de vanadium initialement égal à 1, augmente et c'est le complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ qui apparaît et se substitue aux autres complexes ; le *p*H de précipitation varie rapidement suivant CDE. Vers le point E, la courbe pénètre dans le domaine de *p*H de redissolution de l'hydroxyde, le complexe C_2 se transforme partiellement en C_1' et FG traduit le passage des complexes aux anions. On voit que la neutralisation est terminée avant l'addition de 2,5 équivalents de base. Cela s'explique facilement lorsque l'on sait que l'hydroxyde de vanadyle, précipité au début de la neutralisation, ne se redissout que très lentement.

Si l'on suppose que la solution 1 ne renferme pratiquement qu'un seul complexe : $[VO(C_2O_4)]$, on peut, à l'aide du *p*H de précipitation de l'hydroxyde, calculer la concentration de l'ion VO^{++} et de là, tous les éléments de la relation d'équilibre :

$$C_1 = \frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})}{([VO, C_2O_4])} \quad \text{(en particulier : } [C_2O_4^{--}] = [VO^{++}] + [VOOH^{+}]).$$

Le calcul donne $C_1 = 6{,}5 . 10^{-6}$.

L'hypothèse précédente est bien fragile. On peut avoir coexistence des deux complexes :

$$[VO(C_2O_4)] \quad \text{et} \quad [VO(C_2O_4)_2]^{--}.$$

Ainsi la portion de courbe AB paraît traduire les réactions :

a) $$VO^{++} \rightarrow VO(OH)^{+} + H^{+}$$

qui déplace l'équilibre $[VO(C_2O_4)] \rightleftarrows VO^{++} + C_2O_4^{--}$.

b) $$[VO(C_2O_4)] \rightarrow VO^{++} + C_2O_4^{--}.$$

c) Partiellement :

$$C_2O_4^{--} + H^{+} \rightleftarrows C_2O_4H^{-}.$$

d) Partiellement :

$$[VO(C_2O_4)] + C_2O_4^{--} \rightarrow [VO(C_2O_4)_2]^{--}.$$

En résumé, la courbe 1 ne permet aucun calcul précis par suite de la multiplicité des phénomènes qu'elle représente.

Résumé

1° Existence de deux complexes de l'ion VO^{++} :

— $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ stable en milieu acide et jusqu'à *p*H 8 environ :

$$C_2 = \frac{(VO^{++})(C_2O_4^{--})^2}{([VO(C_2O_4)_2]^{--})} \# 9.10^{-13};$$

— le second, vraisemblablement $[VO(C_2O_4)]$ se forme lorsque la concentration des ions oxaliques est faible par rapport à celle de VO^{++}.

2° Mise en évidence d'un complexe du cation $VO(OH)^+$:

$[VO(OH), (C_2O_4)]^-$, intermédiaire entre le complexe $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ et les anions du vanadium tétravalent. A *p*H 8-9 on a : $V_2O_5H^-$ (ou $V_4O_9^{--}$) :

$$[VO(C_2O_4)_2]^{--} \rightarrow [VO(OH)(C_2O_4)]^- \rightarrow V_2O_5H^-$$

$$C_1' = \frac{(VO(OH)^+)(C_2O_4^{--})}{([VO(OH)(C_2O_4)]^-)} \# 3.10^{-7}.$$

BIBLIOGRAPHIE

Voir : Koppel et Goldmann. — *Zeit. Anorg. Chem.*, 1903, **36**, 281.

CHAPITRE VI

LE COMPLEXE TARTRIQUE

Le mode d'étude est identique à celui que nous avons vu avec les complexes oxaliques : les courbes 1/2, 1, ... 6 de la figure 12 représentent la neutralisation de solutions renfermant toutes dans le même volume initial la même concentration de vanadium tétravalent, et une concentration variable de tartrate neutre de sodium. Le rapport de la concentration moléculaire totale du tartrate introduit à celle du vanadium prend les valeurs 1/2, 1, ... 6. Le volume initial de la solution est toujours 45 cm³ et la concentration initiale du vanadium $1,15.10^{-2}$.

L'acidité libre initiale est représentée par 5,20 cm³ de solution acide dixième-normale. Nous avons tracé sur la figure 12 la droite XX' parallèle aux ordonnées pour $v = 5,20$.

I. — Formule et propriétés du complexe tartrique

Pour définir la formule du complexe tartrique, nous nous sommes appuyés sur les remarques suivantes :

1° *Acidité libre des solutions.* — L'examen des courbes de la figure 12 montre que la présence d'ions tartriques modifie beaucoup

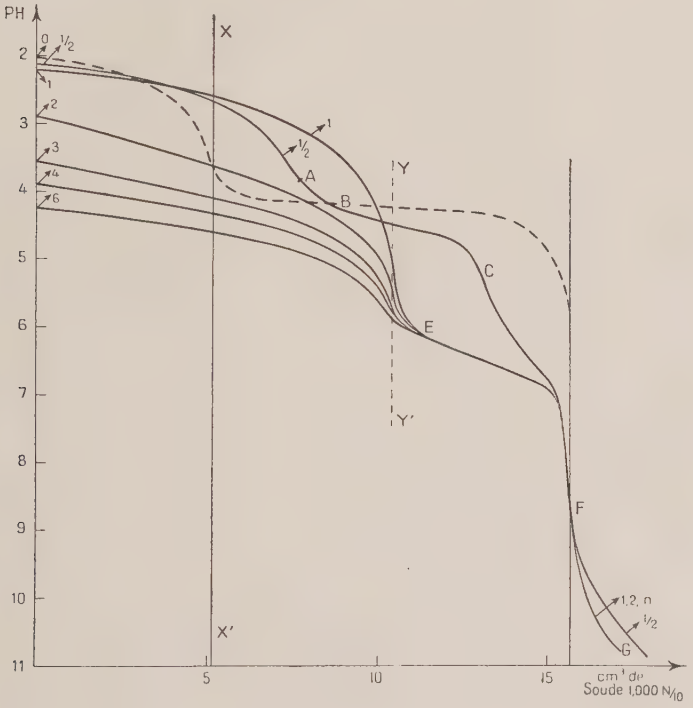


Fig. 12.

la forme des courbes de neutralisation. Alors que les solutions de complexes oxaliques conservent toutes la même acidité libre, forte ou faible (réaction $C_2O_4^{--} + H^+ \rightleftarrows C_2O_4H^-$) on observe pour toutes les solutions de complexe tartrique une augmentation de cette acidité. Ainsi, sur la courbe 1/2, l'abscisse du premier point d'inflexion A est voisine de 7,8 ($\pm$ 0,2) : l'acidité libre de cette solution (exprimée en centimètres cubes de solution dixième-normale) est augmentée de 2,6 cm³, qui correspondent à 1/2 équivalent H^+. De même les solu-

tions 1 à 6 présentent toutes un point d'inflexion situé sur la droite YY' que nous avons tracée parallèlement aux ordonnées pour $v = 10{,}45$: l'acidité libre de toutes ces solutions s'est accrue de la même valeur, soit 5,25 cm³, qui représentent exactement un équivalent hydrogène.

2° *Dans la solution 1/2, la moitié du vanadium est sous forme complexe.* – La courbe 1/2 présente un palier de précipitation BC. La connaissance du *p*H de début de précipitation (ici 4,30) permet de calculer à l'aide du produit de solubilité, et de la relation d'équilibre : $\frac{(VO(OH)^+)(H^+)}{(VO^{++})} = K_1$ les concentrations des ions VO^{++} et $VO(OH)^+$ libres dans la solution.

Le calcul donne :

$$[VO^{++}] = 4{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ (avec } f_{VO^{++}} = 0{,}45)$$
$$[VO(OH)^+] = 0{,}8 \cdot 10^{-3} \text{ (avec } f_{VO(OH)^+} = 0{,}80).$$

La concentration totale du vanadium libre est $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ soit la moitié de ce qui fut introduit dans la solution ($4{,}95 \cdot 10^{-3}$ en tenant compte de la dilution).

D'autre part, la courbe montre que la précipitation est terminée vers C (point d'abscisse $13 \pm 0{,}2$). Or, entre le point d'inflexion A et le point C, 5,25 cm³ de soude dixième-normale (1,000) ont été ajoutés à la solution, soit 1 équivalent de base. Seule, la moitié du vanadium de la solution a précipité.

3° *Les ions tartriques libres n'apparaissent qu'avec la solution 2.* — Seules les courbes 1/2 et 1 sont voisines de la courbe 0 en milieu acide. D'après ce que nous avons déjà dit au sujet des complexes oxaliques, on voit que les solutions 2, 3, 4, 6 renferment des ions tartriques libres. Le *p*H initial augmente par suite des réactions :

$$-CO_2 - (CHOH)_2 - CO_2^- + H^+ \rightleftarrows -CO_2 - (CHOH)_2 - CO_2H$$
$$-CO_2 - (CHOH)_2 - CO_2H + H^+ \rightleftarrows CO_2H - (CHOH)_2 - CO_2H.$$

Ces trois premières remarques nous permettent de supposer l'existence d'un complexe renfermant un ion tartrique et un ion vanadyle, dont la formation libère un équivalent hydrogène.

Un raisonnement analogue à celui employé lors de l'étude des familles de complexes oxaliques permet de déterminer une formule répondant à cet énoncé. On peut en effet proposer le complexe : $[VO(OH)T]^-$ où T représente l'ion tartrique :

$$-CO_2 - (CHOH)_2 - CO_2^-.$$

La formation de ce complexe libère 1 ion H^+ :

$$VO^{++} + T^{--} \rightleftarrows [VO(OH)T]^- + H^+.$$

Mais les remarques suivantes permettent d'éliminer cette hypothèse.

4° *Interprétation de la partie commune des courbes.* — Toutes les courbes 1, 2, ... *n*, se confondent suivant EF. Entre la droite YY′ et le joint F est ajouté un équivalent de base. Si l'on suppose l'existence du complexe $[VO(OH)T]^-$, cette portion de courbe doit traduire le passage à l'hydroxyde suivant :

$$[VO(OH)T]^- \rightleftarrows VO(OH)_2 + T^{--} + H^+$$

avec la relation :

$$\frac{(T^{--})(H^+)}{([VO(OH)T]^-)} = C^{te}.$$

Les ions tartriques libres interviennent dans l'équilibre. Or, leur concentration subit une augmentation importante quand on passe de la solution 1 à la solution 6, et les courbes devraient être parfaitement distinctes comme c'est le cas pour les complexes oxaliques.

De plus au cours de la neutralisation des solutions, il n'apparaît aucun précipité (sauf pour la solution 1/2). On note simplement des changements de coloration : initialement les solutions sont bleu foncé, puis elles virent lentement au rose violacé pendant l'addition des dix premiers centimètres cubes de soude (jusqu'à la droite YY′) ; ensuite suivant EF, on constate l'apparition d'une coloration mauve.

Il nous semble logique de supposer que cette portion commune de courbe représente la neutralisation d'une acidité faible dont le *p*K voisin de 6,5 est très différent de ceux des acidités tartriques : 3 et 4,3.

Ceci nous permet de dire que toutes les solutions renferment une concentration égale d'un ion complexe présentant une acidité faible.

En résumé. — Nous pouvons supposer l'existence d'un complexe tartrique renfermant un ion tartrique pour un ion vanadyle, dont la formation libère 1 équivalent hydrogène, qui possède une acidité faible et est très différent de la forme $[VO(OH)T]^-$.

Remarque. — D'après l'énoncé précédent, les solutions 2, 3, ... *n* renferment 1, 2, ... *n* — 1, équivalents tartriques libres ; ce qui sera démontré quantitativement.

Au lieu de dire que la formation du complexe libère un équivalent H^+, il nous semble plus logique de dire que celui-ci possède une acidité forte (ou moyennement forte) car la courbe 1 n'est pas rigoureusement une courbe de neutralisation d'acide fort (ion H^+). Elle représente d'abord la neutralisation d'une acidité forte (H_3O^+), puis celle d'une acidité dont le *p*K serait voisin de 3. Ceci permet d'expliquer le changement de couleur qui intervient durant l'addition des dix premiers centimètres cubes de soude.

Pour concrétiser ces différentes remarques, on peut supposer avec

Barbieri (1), Rosenheim et Yu-Mong (2) la formation du complexe :

$$CO_2H - COH - COH - CO_2H$$
$$\backslash VO /$$

avec une acidité forte et une acidité faible.

Stabilité du complexe. — Le complexe tartrique est très stable. Ce n'est qu'en milieu fortement alcalin ($pH > 12$) qu'apparaissent les colorations des anions du vanadium tétravalent. Il semble donc bien que la partie commune FG des courbes 1, 2, ... 6 traduit simplement le passage aux ions OH^-.

II. — Constantes d'ionisation du complexe tartrique

Dans tout ce qui suit, nous désignerons par :
T^{--}, TH^-, TH_2 les ions et la molécule tartrique.
K_1, K_2 les constantes d'ionisation de cet acide :

$$\begin{cases} K_1 = \dfrac{(TH^-)(H^+)}{(TH_2)} = 10^{-3} \\ K_2 = \dfrac{(T^{--})(H^+)}{(TH^-)} = 5.10^{-5} \end{cases}$$

VOT^{--}, $VOTH^-$, $VOTH_2$ les ions et la molécule du complexe tartrique.
K'_1 et K'_2 les constantes d'ionisation correspondantes :

$$K'_1 = \frac{(VOTH^-)(H^+)}{(VOTH_2)}$$
$$K'_2 = \frac{(VOT^{--})(H^+)}{(VOTH^-)} :$$

1° *Calcul de* K'_2 :

$$K'_2 = \frac{[VOT^{--}] f_{VOT^{--}} (H^+)}{[VOTH^-] f_{VOTH^-}}.$$

Nous ferons le calcul pour le point médian du palier EF (avec la solution 1) $\dfrac{[TVO^{--}]}{[TVOH^-]} = 1$:

$$pH = 6{,}52.$$

On obtient :

$$K'_2 = 1{,}4.10^{-7} \qquad \text{et} \qquad pK'_2 = 6{,}85.$$

2° *Calcul de* K'_1. — *a*) On peut obtenir facilement une valeur approchée de cette constante en s'adressant au pH du point équivalent de la courbe 1 (intersection avec YY').

On a au point équivalent :

$$pH = 1/2pK'_1 + 1/2pK'_2.$$

Le pH au point équivalent est 4,95 environ d'où :

$$pK'_1 \# 3,15.$$

b) Calcul précis de K_1. Nous avons :

$$K'_1 = \frac{(VOTH^-)(H^+)}{(VOTH_2)} = \frac{[VOTH^-]f_{VOTH^-}(H^+)}{[VOTH_2]f_{VOTH_2}}.$$

La somme ($[VOTH^-] + [VOTH_2]$) est connue (1 équivalent vanadium). Nous nous proposons de calculer $[VOTH^-]$:

La solution 2 par exemple renferme des ions TH^- et des molécules TH_2 formés à partir des ions T^{--} introduits, suivant les réactions :

$$T^{--} + H^+ \rightarrow TH^-$$
$$T^{--} + 2H^+ \rightarrow TH_2.$$

Les ions H^+ proviennent d'une part de l'acidité initiale et d'autre part de la réaction :

$$VOTH_2 \rightarrow VOTH^- + H^+$$

et l'on peut écrire $[VOTH^-] = [H^+]$ libéré d'où la relation :

$$[H^+]_{initial} + [H^+]_{libéré} = [H^+]_{solution\ 2} + [TH^-] + 2[TH_2]$$

ou :

$$[H^+]_{initial} + [VOTH^-] = [H^+]_{solution\ 2} + [TH^-] + 2[TH_2].$$

L'acidité initiale est connue : exprimée en centimètres cubes N/10 elle vaut 5,2 cm^3, et l'on connaît le pH initial de la solution 2 (2,90), donc $[H^+]_{solution\ 2}$.

D'autre part, on peut calculer facilement $[TH^-]$ et $[TH_2]$ connaissant le pH de la solution, et la concentration totale des ions tartriques libres.

Or, tout ce qui précède nous permet de faire l'hypothèse : la solution 2 renferme un équivalent tartrique libre. La relation précédente donnera $[VOTH^-]$, et nous permettra de calculer K'_1. A l'aide de la valeur de K'_1 ainsi calculée nous vérifierons l'exactitude de notre hypothèse en montrant par un calcul inverse du précédent que la solution 3, par exemple, renferme deux équivalents tartriques libres.

Le calcul donne :

$$K'_1 = 1,45.10^{-3}$$

soit :

$$pK'_1 = 2,85.$$

3° *Calcul du nombre d'équivalents tartriques libres de la solution 3.* — Nous avons effectué le calcul inverse en adoptant, pour K'_1 la valeur précédemment calculée.

*p*H initial de la solution : 3,55.

On obtient finalement la relation suivante, donnant la concentration totale de l'acide tartrique libre (non complexé) :

$$[T^{--}] + [TH^{-}] + [TH_2] = 2{,}03 \text{ équivalents tartriques,}$$

ce qui vérifie quantitativement nos hypothèses.

Remarques. — 1° C'est le tartrate racémique que nous avons utilisé pour ce travail ; il serait peut-être intéressant de le répéter avec l'inactif par nature dont la structure est différente.

2° On peut imaginer un dosage de VO^{++} en combinant les propriétés des complexes oxaliques et tartriques. Les premiers permettent le dosage de l'acidité libre de la solution ; le second le dosage de la somme : acidité libre + VO^{++}.

Cependant nous n'avons pas poursuivi nos recherches dans ce sens. On peut en effet prévoir que la méthode présentera certaines difficultés qui réduiront considérablement son intérêt, d'une part la couleur intense des complexes impose l'utilisation d'indicateurs fluorescents ou la potentiométrie, d'autre part, malgré la grande stabilité des complexes (tartrique en particulier) il est probable que le dosage ne pourra s'effectuer avec précision à l'air libre, à cause de l'oxydation rapide des composés du vanadium tétravalent aux *p*H élevés.

Résumé

Nous avons montré l'existence en solution d'un complexe tartrique très stable, renfermant un ion vanadyle pour une molécule tartrique et possédant deux fonctions acides dont les constantes d'ionisation sont $1{,}5.10^{-3}$ et $1{,}4.10^{-7}$. Toutefois nous n'avons pu préciser la formule, plusieurs étant susceptibles de rendre compte des phénomènes observés.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Barbieri. — *Atti Accad. Lincei*, 1914 [2], **23**, 47.

(2) Rosenheim et Hsin Yu-Mong. — *Z. anorg. Chem.*, 1925, **148**, 25.

CHAPITRE VII

LES COMPLEXES CITRIQUES

Le mode d'étude est identique à celui des complexes oxaliques et tartriques : même volume initial (45 cm^3), même concentration de vanadium tétravalent ($1,15.10^{-2}$) et concentration variable de citrate (mélange d'une solution de perchlorate de vanadyle et d'une solution de citrate neutre de sodium : $pH = 8,3$). Le rapport de la concentration moléculaire totale du citrate à celle du vanadium prend les valeurs 0, 1/3, 1/2, ... 4.

L'acidité libre initiale (celle de la solution 0) est représentée par 5,20 cm^3 de solution dixième-normale. Nous avons tracé sur les différentes figures une droite XX' parallèle aux ordonnées pour $v = 5,20$.

La multiplicité des réactions que traduisent certaines parties des courbes de neutralisation des complexes citriques (dont l'ensemble est représenté sur la figure 14) interdit toute étude quantitative. Nous étudierons donc qualitativement d'une part les courbes 1/3 et 1/2, d'autre part, les autres courbes ; chacun de ces groupes représentant des complexes différents.

I. — Interprétation des courbes 1/3 et 1/2

1° *Courbe 1/3* (représentée sur la figure 13). — Au début (partie AB), la courbe se place au-dessous de la courbe 0 (en pointillé). Nous avons vu au cours des études précédentes que cette position de la courbe peut avoir deux causes :

a) La présence d'ions complexants libres :

— excès d'ions complexants en présence de complexes stables (cas des complexes oxaliques) ou instables ;

— pas d'excès d'ions complexants, mais complexes peu stables (cas des complexes fluorhydriques, chap. VIII).

b) La présence d'un complexe stable en milieu acide possédant une fonction basique au sens de Brönsted.

Dans tous les cas, l'augmentation du *p*H initial a pour cause la réaction entre une base (les ions complexants ou le complexe lui-même) et les ions H^+ libres de la solution :

$$\text{Base} + H^+ \rightarrow \text{Acide}.$$

Nous verrons plus loin comment il convient d'interpréter l'augmentation initiale du *p*H dans le cas des complexes citriques.

La courbe ne présente pas de point d'inflexion à son intersection avec XX'. Comme dans le cas des complexes tartriques on peut dire que l'acidité libre est augmentée, ou plus exactement que la portion de courbe BC représente la neutralisation d'une ou plusieurs fonctions acides moyennement fortes, de pK compris entre 3 et 4, qui a pris naissance sans le concours des ions H^+ libres de la solution. La

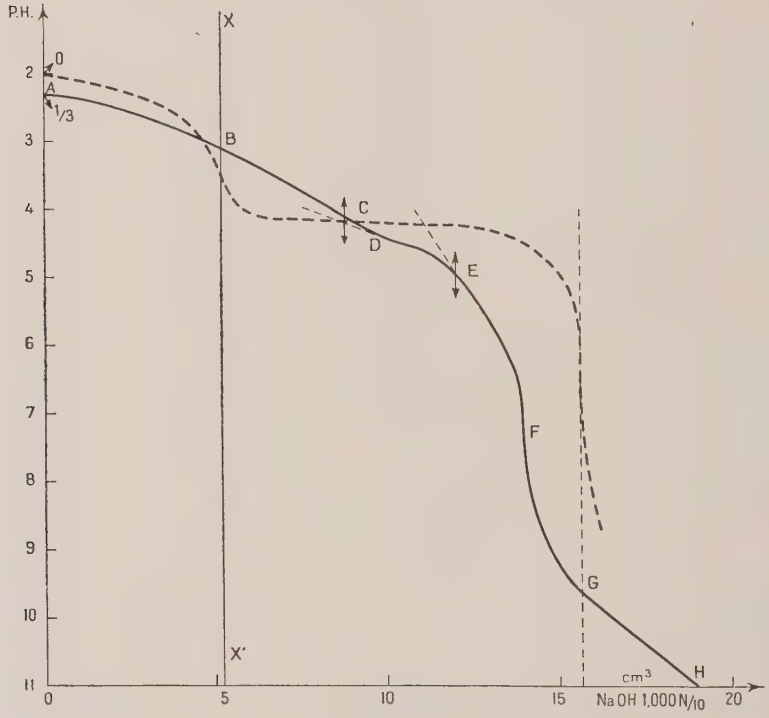


Fig. 13.

partie AB de la courbe au contraire représente la neutralisation d'une fonction acide formée initialement par la réaction :

$$\text{Base} + H^+ \text{ libre} = \text{Acide}.$$

On peut donc dire que le complexe citrique formé à partir de l'ion tribasique :

$$-CO_2-CH_2-\underset{\displaystyle CO_2^-}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CO_2^-$$

renferme une ou plusieurs fonctions acides.

Il existe sur la courbe 1/3 un palier de précipitation de l'hydroxyde. Il débute au point D, bien déterminé, à pH 4,37. Au voisinage du point D la courbe présente un point d'inflexion assez difficile à fixer directement. La connaissance du pH de début de précipitation permet de calculer à l'aide du produit de solubilité et de la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO(OH)^+)(H^+)}{(VO^{++})} = K_1,$$

les concentrations des ions VO^{++} et $VO(OH)^+$ libres dans la solution.

Résultats

Le calcul approché des coefficients d'activité donne pour l'ion VO^{++} : 0,50 et pour l'ion $VO(OH)^+$: 0,83.

Il vient :

$$[VO^{++}] = 2{,}7 . 10^{-3}$$
$$[VO(OH)^+] = 0{,}6 . 10^{-3}.$$

La concentration totale du vanadium libre est donc : $3{,}3 . 10^{-3}$ et le rapport $\frac{[\text{V libre}]}{[\text{V total}]}$ a pour valeur (en tenant compte de la dilution) : $\frac{3{,}3 . 10^{-3}}{9{,}7 . 10^{-3}} = 0{,}34 \neq 1/3$. Ceci prouve que dans la solution 1/3 $\left(\frac{[\text{citrate total}]}{[\text{V total}]} = 1/3\right)$ les 2/3 du vanadium initial sont complexés. D'ailleurs, le palier de précipitation se termine vers le point E (abscisse voisine de 12). Un calcul analogue au précédent montre qu'en ce point, vers pH 5,1, la quasi-totalité du vanadium libre a disparu de la solution. Entre les points D et E ont été ajoutés environ 2,9 cm³ de soude dixième-normale. La précipitation du 1/3 du vanadium total demande 3,5 cm³ de soude. Mais le palier de précipitation de l'hydroxyde, lorsque la solution renferme des ions VO^{++} libres est précédé, comme le montre la courbe o, par une portion de courbe qui traduit la réaction intermédiaire :

$$VO^{++} \rightleftarrows VO(OH)^+ + H^+.$$

On peut donc dire que la précipitation du vanadium libre (1/3 du V total) a lieu entre les points C et E dont les abscisses sont approximativement 8,7 et 12,2. D'autre part, la partie de courbe FGH qui traduit le passage du complexe aux anions du vanadium tétravalent (caractérisés par leur coloration rouge brun) prouve que le complexe de la solution 1/3 est stable. Il est même plus stable que le complexe oxalique dont la destruction débute dès pH 7. La présence de vanadium libre dans la solution n'est donc pas due à la présence d'un

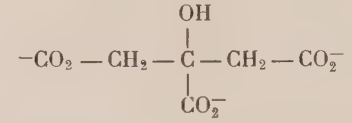
complexe peu stable ; la solution ne renferme pas suffisamment d'ion complexant.

En résumé, l'étude du palier et du *p*H de précipitation prouve l'existence d'un complexe citrique renfermant deux ions du vanadium pour 1 molécule citrique. Enfin, on peut supposer que la portion de courbe EF en grande partie rectiligne, représente la neutralisation d'une autre fonction acide du complexe qui a pris naissance sans le concours des ions H^+ libres, et dont le *p*K est voisin de 5,7.

Remarque. — Le passage du point B (abscisse 5,2) au point F (abscisse voisine de 14) a demandé l'addition de 8,8 cm^3 de soude dixième-normale. En tenant compte du volume de soude consommé par la précipitation de l'hydroxyde soit 3,5 cm^3, il reste : 5,3 cm^3 soit un équivalent de base qui a servi à la neutralisation des fonctions acides :

2/3 équivalent suivant BC et 1/3 suivant EF.

Finalement, l'analyse de la courbe 1/3 nous permet de conclure que l'ion complexe formé à partir de l'ion tribasique :



renferme deux ions de vanadium tétravalent pour un ion citrique, qu'il possède plusieurs fonctions acides et peut-être une ou plusieurs fonctions basiques.

2° *Courbe 1/2* (représentée sur la figure 14). — La conclusion précédente est confirmée et précisée par l'analyse de la courbe 1/2.

a) La courbe ne présente plus de palier de précipitation, tout le vanadium est donc complexé.

b) La partie BC de la courbe correspond exactement à l'addition d'un équivalent de soude au lieu de 2/3. Pour un équivalent de citrate (ou 1 mol.-*g*. au lieu de 1/2), la partie BC correspondrait à l'addition de deux équivalents de soude, c'est-à-dire que le complexe formé renferme deux acidités de *p*K voisins compris entre 3 et 4.

c) La partie rectiligne CF demande 1/2 équivalent de soude au lieu d'un tiers, ce qui prouve de même l'existence d'une seule acidité dont le *p*K est voisin de 5,7 (Pour les deux courbes 1/3 et 1/2 le milieu du palier est voisin de cette valeur).

En résumé le complexe possède (pour 1 molécule de citrate), 2 fonctions acides de *p*K voisins, compris entre 3 et 4, 1 fonction acide de *p*K 5,7, et peut-être une ou plusieurs fonctions basiques. Il est en général possible de trouver une ou plusieurs formules répondant à des données précises (cas des complexes tartriques par

exemple). Mais il est souvent difficile ou impossible de définir celle qui représente la réalité.

Coloration. — La solution acide présente une couleur bleue plus foncée que celle de l'ion vanadyle (VO^{++}). Cette coloration vire au gris bleu pour la partie CF (courbe 1/2) de la courbe, puis est remplacée par la couleur brun rouge des anions du vanadium tétravalent.

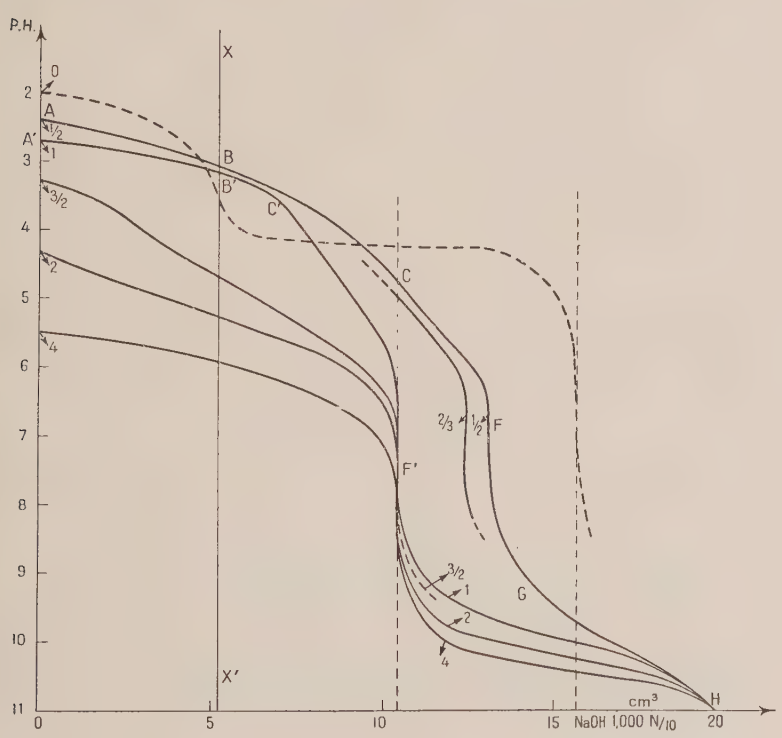


Fig. 14.

3° *Stabilité du complexe.* — La portion GH des courbes 1/3 et 1/2 traduit le passage du complexe aux anions du vanadium tétravalent et marque la limite de la stabilité du complexe en milieu alcalin, soit *p*H 9 environ. On peut remarquer que ce complexe citrique est plus stable pour ce domaine de *p*H que le complexe oxalique $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$ dont la destruction débute vers *p*H 7,5, et moins stable que le complexe tartrique qui résiste aux *p*H très élevés (> 12). On peut donc affirmer puisque la courbe 1/2 ne présente pas de palier de précipita-

tion que ce complexe citrique est stable pour les pH peu acides et peu alcalins : pH 4 à pH 9. Mais on ne peut rien dire sur la stabilité en milieu acide car celle-ci dépend de l'ion citrique qui est engagé dans le complexe : l'ion complexant est une base qui réagit avec les ions H^+ pour donner l'acide correspondant ce qui provoque la destruction du complexe. La stabilité de celui-ci en milieu acide dépend donc du pK du couple acide-base. Or, on peut distinguer dans une molécule d'acide-alcool telle que celle de l'acide citrique trois « espèces » différentes de fonction acide :

a) Le groupe carboxyle :

$$RCO_2H \rightleftarrows RCO_2^- + H^+.$$

L'acide citrique possède trois fonctions acides de ce genre dont les pK sont : 3,1, 4,3, 5,7.

b) La fonction alcool :

$$ROH \rightleftarrows RO^- + H^+.$$

La constante de dissociation de la fonction alcool de l'acide citrique ne figure pas dans les tables de constantes (Landolt), mais doit être, d'après nos mesures, inférieure à 10^{-12}.

c) La « *c*-acidité » par exemple :

$$R - CH_2 - R \rightleftarrows R - \overline{C}H - R + H^+$$

dont le pK est en général inconnu.

La « mobilité » de l'hydrogène dépend de la nature des fonctions voisines.

En général, les bases correspondantes de ces deux derniers genres d'acidité sont fortes ou très fortes c'est-à-dire qu'elles n'existent pas en solution aqueuse à l'état libre, même aux pH très élevés. Mais elles peuvent y exister sous forme complexe, et donner dans certains solvants des combinaisons isolables telle que celle que l'on obtient dans l'éther par action de l'acide tartrique sur l'organozincique $Zn(C_2H_5)_2$:

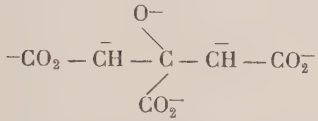
$$C_4O_6H_6 + 2Zn(C_2H_5)_2 \rightarrow C_4O_6H_2Zn_2 + {}_4C_2H_6.$$

Si l'ion complexant est l'ion :

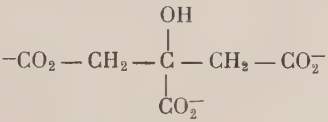
$$-CO_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CO_2^-}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - CH_2 - CO_2^-$$

par exemple, le complexe peut être stable en milieu assez acide, à pH 2 par exemple. Ainsi le complexe oxalique $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$, moins stable que le complexe citrique en milieu alcalin, est encore stable à pH 2 (voir précédemment). Le pK du couple $C_2O_4H^- \rightleftarrows C_2O_4^{--} + H^+$

est égal à 4,2. Mais si dans le complexe citrique est engagée une base forte telle que :



il est vraisemblable que ce complexe sera détruit rapidement en milieu acide. La dissociation peut être suffisamment faible vers *p*H 4-5 pour que la courbe 1/2 ne présente pas de palier de précipitation de l'hydroxyde de vanadyle, mais à *p*H 2 pour une concentration 100 fois plus forte des ions H^+ il peut y avoir une dissociation suffisante pour provoquer une augmentation sensible du *p*H initial. Or, la présence dans l'ion complexe de fonctions acides formées (à partir de l'ion :



sans le concours des ions H^+ libres, semble militer en faveur de la seconde hypothèse.

En conclusion, on voit qu'il est difficile d'interpréter l'élévation initiale du *p*H des solutions 1/3 et 1/2 sans connaître parfaitement la structure de l'ion complexe.

II. — Interprétation des courbes 1, 3/2, 2, 4 représentées sur la figure 14

Lorsque la valeur du rapport $\frac{\text{citrate total}}{\text{vanadium total}}$ passe de 1/2 à 1 les courbes correspondantes présentent un point d'inflexion F dont l'abscisse diminue de façon continue (par exemple la courbe 2/3, fig. 14). Mais pour une valeur du rapport égale ou supérieure à 1, toutes les courbes présentent des points d'inflexion ayant même abscisse. Ces points d'inflexion F′ (fig. 14) sont atteints après addition à partir de la droite d'acidité libre XX′, d'un équivalent de soude.

Or, si toutes les solutions 2/3, 1, 2, 4 renfermaient le complexe décrit précédemment, la présence dans ces solutions d'ions complexants libres ne pourrait que modifier la forme des courbes de neutralisation et toutes ces courbes devraient présenter des points d'inflexion ayant même abscisse (ce serait l'abscisse du point F de la courbe 1/2). Cette concordance ne se produit que pour une valeur du rapport égale ou supérieure à 1. Ceci nous conduit à supposer l'exis-

tence d'un autre complexe pour lequel le rapport $\frac{\text{citrate complexé}}{\text{vanadium complexé}}$ prend la valeur 1. La neutralisation de la solution de ce complexe est représentée par la courbe 1. Celle-ci ne présente pas de palier de précipitation, mais traduit aussi la neutralisation de fonctions acides formées sans le concours des ions H^+ libres. La neutralisation de ces fonctions acides demande (lorsque sont complexés 1 molécule de citrate et 1 ion du vanadium tétravalent), un équivalent de soude : 1/3 suivant B'C' et 2/3 suivant C'F' (courbe 1). On voit qu'il est nécessaire pour avoir des nombres entiers de tripler les concentrations, c'est-à-dire que le complexe renferme 3 ions citriques et 3 ions du vanadium tétravalent. Il présente une fonction acide de pK voisin de 3,5 (partie B'C' de la courbe) et deux fonctions acides dont les pK sont compris entre 4 et 5,5 (partie rectiligne C'F').

Stabilité du complexe. — Mêmes remarques que précédemment sur la stabilité et l'interprétation de l'augmentation initiale du pH.

Résumé

Nous avons prouvé l'existence en solution de deux complexes citriques, renfermant pour une molécule citrique l'un des deux ions vanadyles, l'autre un. Le premier n'existe que si la concentration de l'ion complexant est faible. Ces complexes possèdent plusieurs couples acide-base dont nous avons déterminé approximativement les pK. Ils sont stables en milieu alcalin jusqu'à pH 9 environ donc moins stables que les complexes tartriques et plus stables que les complexes oxaliques. On ne peut rien dire de leur stabilité en milieu acide.

CHAPITRE VIII

QUELQUES COMPLEXES MINÉRAUX

A. — Les complexes sulfuriques

Le mode d'étude est le même que précédemment. La solution complexante est une solution de sulfate neutre de sodium. Les pH de début de précipitation de l'hydroxyde dans les solutions 2, 4, 6 $\left(\frac{\text{sulfate total}}{\text{V total}} = 2, 4, 6\right)$ sont respectivement : 4,35, 4,47, 4,57. Les complexes sulfuriques sont donc peu stables, plus cependant que

les complexes halogénés (voir plus loin). Le calcul montre que l'on peut supposer la présence du complexe $[VO(SO_4)_2]^{--}$ analogue à $[VO(C_2O_4)_2]^{--}$.

B. — Les complexes cyanhydriques et boriques

Le mode d'étude est un peu différent. En effet, nous avons mélangé la solution de perchlorate de vanadyle avec des solutions d'acide cyanhydrique ou d'acide borique, car l'addition de cyanure ou de borate (bases assez fortes : $pK \# 9$) provoque rapidement la précipitation de l'hydroxyde. L'introduction dans la solution de perchlorate de vanadyle d'acides aussi faibles, ne change pratiquement pas l'acidité libre. Dans les deux cas, le pH de début de précipitation de l'hydroxyde pour les solutions $4\left(\frac{\text{concentration totale ion complexant}}{\text{concentration totale du vanadium}} = 4\right)$ est voisin de 4,20 (au lieu de 4,12). C'est-à-dire que les complexes sont très peu stables ou pratiquement inexistants en solution aqueuse acide. On ne note aucun changement de coloration.

C. — Les complexes avec les ions des halogènes (sauf les complexes fluorhydriques)

Les thiocyanates ont des propriétés voisines de celles des halogénures et peuvent être classés avec ceux-ci. Les solutions complexantes sont des solutions de : ClNa, BrNa, IK, SCNK.

Tous ces complexes sont très peu stables ou pratiquement inexistants comme le montrent les résultats du tableau ci-dessous où sont rassemblés les pH de début de précipitation de l'hydroxyde (solution M/100) en présence de 10 équivalents de l'ion halogéné. Afin de permettre des comparaisons, nous avons indiqué dans le tableau le pH de début de précipitation lorsque la solution renferme 10 équivalents de perchlorate sodium.

Ion	ClO_4^-	I^-	Br^-	Cl^-	SCN^-
pH de début de précipitation . . .	4,20	4,20	4,24	4,30	4,40

On voit que les ions I^-, Br^- comme les ions ClO_4^- ne complexent pratiquement pas les ions du vanadium tétravalent. Les ions Cl^-, SCN^-

complexent légèrement. La présence des ions halogénés n'apporte aucun changement dans la coloration de la solution.

D. — Les complexes fluorhydriques.

I. — *Constante d'ionisation de l'acide fluorhydrique.*

Rappelons que plusieurs auteurs (références 1 à 6) ont supposé l'existence dans les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique de deux équilibres simultanés :

a) le couple acide-base :

$$F^- + H^+ \rightleftarrows FH \qquad \text{avec :} \qquad K = \frac{(F^-)(H^+)}{(FH)}.$$

b) $FH + F^- \rightleftarrows F_2H^-$: existence de l'ion complexe F_2H^- avec :

$$K' = \frac{(FH)(F^-)}{(F_2H^-)} \# 0{,}2.$$

La valeur attribuée à la constante K varie suivant les auteurs. Par exemple : Pick (1) donne $7{,}2.10^{-4}$; Aumeras (7) $1{,}65.10^{-4}$ (et non pas $1{,}65.10^{-5}$, valeur indiquée par le Landolt, 2, 1078) ; Fredenhagen et Wellmann (8) $3{,}5.10^{-4}$.

En raison de la diversité des valeurs attribuées à la constante d'ionisation, nous nous sommes proposés de la redéterminer. A cet effet, nous avons tracé la courbe de neutralisation d'une solution dixième-normale de fluorure neutre de sodium par de l'acide perchlorique de même normalité. On sait que la courbe de neutralisation permet en général de calculer, en tenant compte des coefficients d'activité, la constante du couple acide-base, à l'aide du *p*H marquant la mi-neutralisation par exemple. En ce point, si A et B désignent l'acide et la base du couple $A \rightleftarrows B^- + H^+$ on a :

$$[A] = [B] \qquad \text{et} \qquad K = \frac{(B)(H^+)}{(A)} = (H^+)\frac{f_B}{f_A}.$$

Avant d'appliquer cette méthode, il est indispensable de savoir si l'existence des ions complexes F_2H^- ne modifie pas sensiblement la position du point pour lequel a lieu l'égalité $[A] = [B]$.

Soient *c* la concentration *totale* du fluorure et *a* la concentration totale de l'acide ajouté, nous pouvons écrire :

$$[F^-] + [FH] + 2[F_2H^-] = c \qquad \text{(I)}$$
$$[FH] + [F_2H^-] = a. \qquad \text{(II)}$$

Ecrivons que $[F^-] = [FH]$; il vient :

$$2[FH] + 2[F_2H^-] = c$$

ou :

$$2a = c, \quad a = c/2.$$

Ceci veut dire que l'égalité $[F^-] = [FH]$ a bien lieu (quel que soit $K' = \frac{(F^-)(FH)}{(F_2H^-)}$) lorsque la moitié de l'acide (ou de la base) nécessaire à la neutralisation est ajoutée.

Remarque. — Ce résultat n'est pas rigoureusement exact quand la courbe de neutralisation se place en milieu très acide (au-dessous de *p*H 3 par exemple), comme c'est le cas pour l'acide fluorhydrique. Il faut alors tenir compte des ions H^+ libres, et écrire l'égalité (II) sous la forme :

$$a = [FH] + [F_2H^-] + [H^+].$$

Ceci donne pour $[F^-] = [FH]$:

$$a = \frac{c}{2} + [H^+].$$

En faisant intervenir cette petite correction, la courbe montre que le *p*H de mi-neutralisation est égal à 3,15.

Calcul de K :

$$K = (H^+)\frac{f_{F^-}}{f_{FH}}$$

avec :

$$(H^+) = 7{,}08.10^{-4}.$$

Nous supposerons que le coefficient d'activité de la molécule FH est voisin de l'unité.

En prenant a (rayon ionique de F^-) $= 0{,}6.10^{-8}$ il vient :

$$f_{F^-} \# 0{,}77$$

et :

$$K = 5{,}45.10^{-4} : pK = 3{,}26.$$

Remarque. — L'étude de la pente de la courbe de neutralisation montre, d'autre part, que la concentration des ions F_2H^- (s'ils exitent) reste toujours extrêmement faible.

II. — *Les complexes fluorhydriques.*

Le mode d'étude est toujours le même. Les courbes 0, 1 à 6 sont représentées sur la figure 15 (volume initial : 45 cm³. Concentration moléculaire initiale de VO^{++} : $1{,}15.10^{-2}$). La solution com-

plexante est une solution de fluorure de sodium (pH = 8). L'acidité libre est représentée par 5,20 cm³ de solution dixième-normale et nous avons tracé sur la figure 15 une droite XX′ parallèle aux ordonnées pour $v = 5{,}20$.

Les courbes de neutralisation des complexes fluorhydriques présentent deux particularités importantes :

— un palier de précipitation de l'hydroxyde,

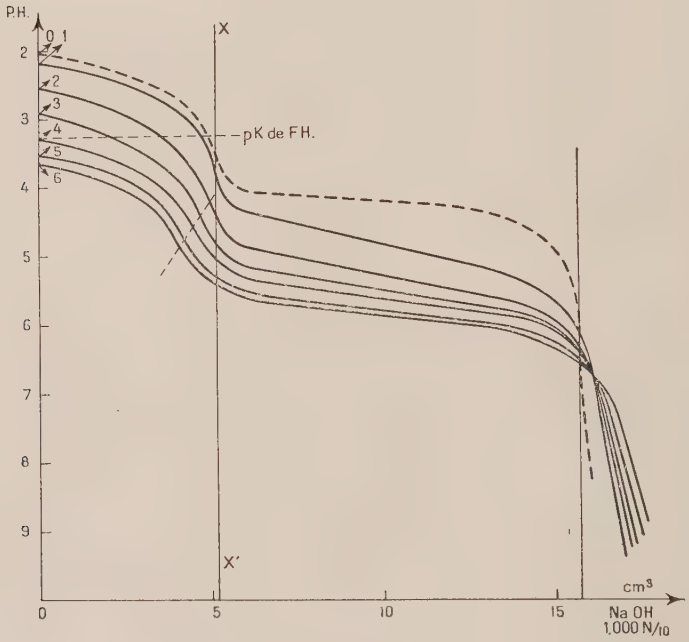


Fig. 15.

— la diminution de l'acidité libre des solutions (définie par l'abscisse du point d'inflexion de chaque courbe) lorsque augmente la concentration totale du fluorure.

1° *Formules des complexes fluorhydriques.* — Nous avons déjà montré précédemment que la connaissance du pH de début de précipitation de l'hydroxyde (et du produit de solubilité) permettait le calcul des concentrations du vanadium libre et du vanadium complexé. Les résultats concernant les complexes fluorhydriques sont rassemblés dans le tableau suivant :

Courbe n°	pH de début précipit.	[VO++]	[VO(OH)+]	Vanadium libre	Vanadium complexé
0	4,13	$9{,}05.10^{-3}$	$1{,}14.10^{-3}$	$1{,}02.10^{-2}$	0
I	4,37	$2{,}9.10^{-3}$	$0{,}65.10^{-3}$	$3{,}55.10^{-3}$	$6{,}7.10^{-3}$
II	4,87	$3{,}05.10^{-4}$	$2{,}1.10^{-4}$	$5{,}15.10^{-4}$	$9{,}7.10^{-3}$
III	5,20	$7{,}2\ 10^{-5}$	10^{-4}	$1{,}72.10^{-4}$	$1{,}00.10^{-2}$
IV	5,42	$2{,}75.10^{-5}$	$6{,}1.10^{-5}$	$8{,}85.10^{-5}$	$1{,}00.10^{-2}$
V	5,60	$1{,}2.10^{-5}$	$4{,}1.10^{-5}$	$5{,}3.10^{-5}$	$1{,}01.10^{-2}$
VI	5,67	$9{,}35.10^{-6}$	$3{,}55.10^{-5}$	$4{,}5.10^{-5}$	$1{,}01.10^{-2}$

a) *Interprétation de la courbe 1.* — La comparaison des résultats relatifs aux courbes 0 et 1 montre que dans la solution 1, au début de la précipitation de l'hydroxyde, 2/3 du vanadium sont sous forme complexe (concentration : $6{,}7.10^{-3}$). Les complexes fluorhydriques de VO^{++} sont de la forme : $[VOFa]^{(a-2)-} \rightleftarrows VO^{++} + aF^-$. Or un tel complexe ne peut renfermer au maximum pour la valeur 1 du rapport $\frac{\text{fluorure total}}{\text{vanadium total}}$ que $\frac{1}{a}$ du vanadium total. Les résultats mettent donc en évidence l'existence du complexe $[VOF]^+$.

La concentration du vanadium libre ($3{,}10^{-3}$) montre que le complexe est très peu stable. D'ailleurs la portion de la courbe 1 située à gauche de XX′ se détache assez nettement de la courbe 0 ; c'est dire que la solution 1 renferme des ions fluorhydriques libres.

On peut en supposant que la solution 1 ne renferme que ce seul représentant de la famille $[VO, Fa]^{(a-2)-}$ calculer approximativement la constante d'équilibre : $C_1 = \frac{(VO^{++})(F^-)}{([VOF]^+)}$.

Il vient : $C_1 \# 7{,}10^{-4}$.

Remarque. — Nous expliquons plus loin la diminution de l'acidité libre des solutions par la formation d'un complexe de type différent de $[VOFa]^{(a-2)-}$. Or, cette diminution ne devient sensible qu'à partir de la courbe 3 ce qui nous permet de supposer que la concentration

de ce complexe dans les solutions 1 et 2 au début de la précipitation est négligeable. Ces solutions ne renferment pratiquement que des complexes de la forme $[VOFa]^{(a-2)-}$.

b) *Interprétation de la courbe 2.* — Les résultats du tableau précédent montrent que dans la solution 2 la quasi-totalité du vanadium est complexé. Seule la présence des complexes $[VOF^+]$ et $[VOF_2]$ peut expliquer ce résultat, car pour la valeur 2 du rapport : $\frac{\text{fluorure total}}{\text{vanadium total}}$ un complexe tel que $[VOF_a]^{(a-2)-}$ ne peut renfermer que les $2/a^{\text{ième}}$ du vanadium total. Toutefois, il est permis de supposer aussi l'existence en faible quantité de complexes plus riches en fluorure.

Si l'on reprend le calcul de la constante C_1 en supposant que seul existe le complexe $[VOF]^+$, il vient $C_1 = 1{,}4.10^{-4}$, sensiblement différent de la valeur précédente. D'ailleurs le même calcul effectué avec les résultats relatifs aux autres courbes donne des valeurs de C_1 qui s'en écartent de plus en plus. Ceci permet de supposer que la solution ne renferme pas uniquement le complexe $[VOF]^+$ et qu'il y a coexistence des complexes : $[VOF]^+$, $[VOF_2]$, $[VOF_3]^-$ et $[VOF_4]^{--}$ dont on connaît de nombreuses combinaisons solides.

2° *Interprétation de la diminution de l'acidité libre.* — L'examen des courbes de la figure 15 montre que le point d'inflexion présenté par chaque courbe s'éloigne de plus en plus de XX′ au fur et à mesure que la concentration totale du fluorure augmente. Comme cette augmentation s'accompagne d'une élévation progressive du pH, on peut dire que la diminution de l'acidité libre est liée à l'accroissement de la concentration des ions F^- libres. Pour expliquer ce phénomène nous avons supposé l'existence de complexes dont la formation consomme des ions H^+, et dont la concentration est fonction de celle des ions F^-.

Les complexes du type $[VF_b]^{(b-4)-}$ répondent à la définition précédente : leur formation à partir de l'ion VO^{++} consomme des ions H^+ suivant la réaction :

$$VO^{++} + bF^- + 2H^+ \rightleftarrows [VF_b]^{(b-4)-} + H_2O$$

à laquelle correspond la relation :

$$\frac{(VO^{++})(F^-)^b(H^+)^2}{([VF_b])} = C^{te}.$$

Or, (VO^{++}) dépend de la concentration des complexes $[VOF_a]^{(a-2)-}$; il vient :

$$\frac{([VOF_a])(F^-)^{(b-a)}(H^+)^2}{([VF_b])} = C^{te}.$$

D'après ce que nous avons dit précédemment on peut supposer que la valeur moyenne de a dans les solutions que nous avons étudiées est voisine de 2. En remplaçant a par cette valeur, il vient :

$$\frac{([VOF_2])(F^-)^{(b-2)}(H^+)^2}{([VF_b])} = C^{te}$$

ou encore :

$$\frac{([VF_b])}{([VOF_2])} = A(F^-)^{(b-2)}(H^+)^2.$$

Cette relation permet de déterminer la valeur que l'on doit attribuer à b pour que la concentration du complexe $[VF_b]^{(b-4)-}$ augmente avec celle de l'ion F^- (on peut considérer comme constante la somme $[VF_b] + [VOF_a]$).

On voit immédiatement que b doit être supérieur à 2. Pour $b = 4$, il vient :

$$\frac{([VF_4])}{([VOF_2])} = A(F^-)^2(H^+)^2$$

qui s'écrit :

$$\frac{([VF_4])}{([VOF_2])} = A'(FH)^2.$$

Il est donc nécessaire d'attribuer à b une valeur supérieure à 4. A la valeur $b = 6$ correspond le complexe $[VF_6]^{--}$ dont Ephraïm (9) a décrit une combinaison solide, dont l'existence n'a pas été admise par Piccini-Giorgis (10).

La relation précédente s'écrit :

$$\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])} = A'(FH)^2(F^-)^2.$$

On voit que pour une concentration donnée de FH, la valeur du rapport varie comme $(F^-)^2$. Or, on peut montrer que dans les solutions 3 à 6, la concentration initiale de FH n'est pas très différente. Ce qui varie, c'est la concentration de F^-, donc le rapport $\frac{(F^-)}{(FH)} = \frac{K}{(H^+)}$. On peut donc supposer l'existence du complexe $[VF_6]^{--}$. Sa présence et ses conditions de formation sont compatibles avec les données expérimentales.

La relation $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])} = A'(FH)^2(F^-)^2$ met aussi en évidence la variation de la concentration des complexes au cours de la neutralisation. En effet il intervient le produit $(F^-)(FH)$. Or, pour une concentration donnée du fluorure libre ($[FH] + [F^-] = C^{te}$: pratiquement le long d'une courbe de neutralisation) le produit des deux facteurs sera maximum pour $(F^-) = (FH)$, c'est-à-dire lorsque le pH de la solution sera voisin du pK de l'acide fluorhydrique (pK = 3,27). Or, la

figure 15 montre que la plus grande partie des courbes 3, 4, 5, 6 qui présentent une diminution de l'acidité libre, se place dans un domaine de pH supérieur au pK. On peut dire qu'à la neutralisation des solutions 3, 4, 5 et 6 correspond une diminution de la valeur du produit $(FH)^2(F^-)^2$, donc du rapport $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])}$ par suite de la destruction du complexe $[VF_6]^{--}$ suivant la réaction :

$$[VF_6]^{--} + H_2O \rightarrow [VOF_2] + 4F^- + 2H^+.$$

L'augmentation de la concentration des ions F^- par suite de la réaction précédente et de la réaction $FH \rightarrow F^- + H^+$ demeure trop faible pour contre-balancer la diminution rapide de la concentration des molécules FH. On doit donc s'attendre au cours de la neutralisation a une diminution sensible de la valeur du rapport $\frac{([VF_6]^{--})}{([VOF_2])}$.

En résumé nous pouvons supposer que la diminution de l'acidité libre a pour cause la formation du complexe $[VF_6]^{--}$ dont les conditions d'existence sont bien définies :

1° Concentration aussi forte que possible en fluorure.

2° pH de la solution voisin du pK de l'acide fluorhydrique, soit 3,27.

Remarque. — Enoncer des conditions d'existence pour un complexe ne veut pas dire que celui-ci est peu stable. En effet, $[VF_6]^{--}$ est certainement très stable, car il est en équilibre avec un autre complexe très stable également, qui est l'ion VO^{++} lui-même et c'est la relation d'équilibre :

$$\frac{(VO^{++})(F^-)^6(H^+)^2}{([VF_6]^{--})} = C^{te}$$

qui définit les conditions d'existence de chacun d'eux.

Résumé

1° Coexistence des complexes peu stables : $[VOF]^+$, $[VOF_2]$, $[VOF_3]^-$, $[VOF_4]^{--}$.

2° Existence probable du complexe $[VF_6]^{--}$ dont la formation provoque une diminution de l'acidité libre.

Condition de formation : forte concentration totale du fluorure et pH de la solution voisin de 3,3.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Pick. — *Nernst. Festschrift*, 1912, 374.
(2) W. Ostwald. — *J. prakt. Chem.*, 1885, **32**, 303.
(3) Davies et Hudleston. — *J. Chem. Soc.*, 1924, **125**, 260.

(4) Anthony et Hudleston. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 1122.
(5) M. Aumeras. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 300 ; *C. R.*, 1927, **184**, 1650.
(6) H. Muller. — *C. R.*, 1935, **200**, 2080.
(7) M. Aumeras. — Contribution à l'étude des équilibres ioniques. *Thèse Montpellier*, 1925.
(8) K. Fredenhagen et M. Wellmann. — *Z. Phys. Chem.*, 1932, **162**, 458.
(9) Ephraïm. — *Das Vanadin und Seine Verbindungen Enke*, Stüttgart, 1904, 33.
(10) Piccini et Giorgis. — *Gazz. Chim. Ital.*, 1892 [1], **22**, 55.

CHAPITRE IX

DEUX DOSAGES RAPIDES DU VANADIUM ET DU CHROME

Ces dosages ont été mis au point par l'étude du potentiel apparent de différents systèmes oxydo-réducteurs en fonction du *p*H. Ils ont paru dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (L. Ducret, 1943, **10**, 334) et dans la revue *Analytica Chimica Acta* (L. Ducret, 1947, **1**, 135).

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La biréfringence dynamique des liquides et ses applications.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 avril 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1391, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, N° 2352. — 4-1951.